

REAKTIVE BIS(PHOSPHAN) -PLATIN(IV) -HYDRIDE
UND -PLATIN(II) -VERBINDUNGEN

LUITGARD OLGEMÖLLER

Diss
München
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

REAKTIVE BIS (PHOSPHAN) -PLATIN (IV) -HYDRIDE UND
-PLATIN (II) -VERBINDUNGEN

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Luitgard Olgemöller
aus
Frankfurt/Main
1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 11.3.1985

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1979 bis April 1984 im Institut für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck

danke ich herzlich für die wohlwollende Unterstützung und das stetige Interesse an der Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge. Seiner Großzügigkeit, die diese Arbeit möglich machte, fühle ich mich besonders verpflichtet.

Allen, die mitgeholfen haben, daß meine
Kinder mich während der Entstehung dieser
Arbeit nicht zu sehr entbehren mußten

Inhaltsverzeichnis

Einführung	1
Allgemeiner Teil	3
1. Synthese thermodynamisch instabiler Platin(II)- und Platin(IV)-Verbindungen	3
1.1. Übersicht über oxidative Additionsreaktionen	3
1.1.1. Reaktionen an d^8 -Übergangsmetallverbindungen	3
1.1.2. Reaktionen an d^{10} -Übergangsmetallverbindungen	5
1.2. Die Addition von Säuren - thermodynamische Aspekte	7
1.3. Umsetzungen von $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit Tetra- fluorborsäure-Etherat und Trifluormethansulfon- säure	10
1.3.1. Synthese kationoider cis-Chloro-Platin(II)- Verbindungen	10
1.3.1.1. Darstellung	10
1.3.1.2. Struktur und Eigenschaften	11
1.3.2. Synthese von Platin(IV)-Monohydriden	17
1.3.2.1. Darstellung	17
1.3.2.2. Struktur und Eigenschaften	20
1.4. Umsetzungen von $\text{trans-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{HCl}$ mit Tetrafluorborsäure-Etherat und Trifluormethan- sulfonsäure	23
1.4.1. Synthese kationoider trans-Hydrido-Platin(II)- Verbindungen	23
1.4.1.1. Darstellung	23
1.4.1.2. Struktur und Eigenschaften	24
1.4.2. Synthese eines Platin(IV)-Dihydrids mit koor- dinierem Tetrafluorborat	28
1.4.2.1. Darstellung	28
1.4.2.2. Struktur und Eigenschaften	29
1.5. Umsetzungen von $\text{Pt}^{\text{O}}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Trifluor- methansulfonsäure und Tetrafluorborsäure- Etherat	32
1.5.1. Synthese eines Platin(IV)-Dihydrids mit koor- dinierem Trifluormethansulfonat	33
1.5.1.1. Darstellung	33
1.5.1.2. Struktur und Eigenschaften	34
1.5.1.3. Reduktive Eliminierung von Wasserstoff aus festem <u>8</u>	36

1.5.2.	Synthese eines Alkyl-Hydrido-Platin(IV)-Komplexes	37
1.5.2.1.	Darstellung	37
1.5.2.2.	Struktur und Eigenschaften	38
1.6.	Umsetzung von $\text{Pt}^{\text{O}}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Triphenylmethyltetrafluorborat	41
1.6.1.	Darstellung eines kationischen Allylkomplexes	41
1.6.2.	Struktur und Eigenschaften	43
1.7.	Zur Stabilität der neutralen Platin(IV)-Hydride mit koordinierten Trifluormethansulfonat- oder Tetrafluorborat-Gruppen	45
2.	Reaktionen der Hydrido-Platin(IV)- und der kationoiden Platin(II)-Komplexe mit neutralen und anionischen Donormolekülen	49
2.1.	Umsetzungen der Platin (IV)-Hydride mit Neutralverbindungen	50
2.1.1.	Umsetzung von <u>7</u> mit Acetonitril	51
2.1.1.1.	Darstellung eines kationischen Dihydrido-Tetrafluorborato-Platin(IV)-Komplexes, <u>13</u> ...	51
2.1.1.2.	Struktur und Eigenschaften	52
2.1.2.	Umsetzungen von <u>8</u> und <u>9</u> mit Acetonitril und Pyridin	54
2.1.2.1.	Darstellung kationischer Dihydrido-Trifluormethansulfonato-Platin(IV)-Komplexe	54
2.1.2.2.	Darstellung eines Acetonitril-Trifluormethansulfonato-Platin(II)-Kations	54
2.1.2.3.	IR-Spektren	54
2.1.2.4.	Reduktion von <u>14</u>	55
2.1.3.	Umsetzungen von <u>10</u> mit Neutralverbindungen ..	57
2.1.3.1.	Umsetzung mit Acetonitril	57
2.1.3.1.1.	Darstellung von <u>13</u>	57
2.1.3.1.2.	Struktur und Eigenschaften	58
2.1.3.2.	Umsetzungen mit Trimethylphosphan	59
2.1.3.2.1.	Darstellung eines Hydrido-Alkyl-Trisphosphan-Platin(IV)-Kations	60
2.1.3.2.2.	Darstellung eines Hydrido-Alkyl-Tetrakisphosphan-Platin(IV)-Dikations	61
2.1.3.2.3.	Struktur und Eigenschaften	61
2.1.3.3.	Umsetzungen mit Pyridin	63
2.1.3.3.1.	Darstellung eines Hydrido-Alkyl-Pyridin-Platin(IV)-Kations	63

2.1.3.3.2.	Struktur und Eigenschaften	65
2.1.3.4.	Umsetzung mit Cyclooctadien: Darstellung eines Hydrido-Alkyl-Alken-Platin(IV)-Kations	68
2.1.4.	Umsetzungen von <u>4</u> in Suspension oder Lösung	69
2.1.4.1.	Darstellung kationischer Chloro-Phosphan-Pla- tin(II)-Komplexe	69
2.1.4.2.	Struktur und Eigenschaften	71
2.1.5.	Zur Stabilität der Hydrido-Platin(IV)-Kationen	72
2.2.	Reaktionen der kationoiden Platin(II)-Komplexe <u>2</u> und <u>5a</u>	74
2.2.1.	Umsetzung von <u>5a</u> mit Ethylen	74
2.2.1.1.	Darstellung eines Ethyl-Ethylen-Platin(II)- Komplexes	74
2.2.1.2.	Struktur und Eigenschaften	77
2.2.2.	Reaktionen der kationoiden chloridhaltigen Pla- tin(II)-Komplexe <u>2</u>	77
2.2.2.1.	Umsetzungen mit Pseudohalogeniden	79
2.2.2.2.	Umsetzung mit Ethylen	80
2.2.2.2.1.	Darstellung eines kationischen Chloro-Ethylen- Platin(II)-Komplexes	80
2.2.2.2.2.	Struktur und Eigenschaften	81
2.2.2.3.	Umsetzung mit Quadratat	88
2.2.2.4.	Umsetzungen mit Aminosäureanionen	90
2.2.2.4.1.	Darstellung kationischer Bisphosphan-Amino- säure-Platin(II)-Komplexe	90
2.2.2.4.2.	Struktur und Eigenschaften	91
3.	Reaktionen am Liganden Aminosäure-haltiger Platin(II)-Komplexe	94
3.1.	Reaktionen am kationischen Bisphosphan-Glycina- to-Platin(II)-Komplex <u>31a</u>	95
3.2.	Reaktionen an den neutralen Phosphan-Amino- säure-Komplexen <u>32</u>	96
3.2.1.	Umsetzung von <u>32a</u> und <u>32b</u> (¹⁵ N) mit Acetylchlorid und Thionylchlorid	96
3.2.2.	Umsetzung von <u>32c</u> mit Phosphorpentachlorid	98
3.2.3.	IR-Spektren von <u>32</u> - <u>37</u>	101
3.2.4.	NMR-Spektren und Struktur von <u>31</u> - <u>36</u>	102
3.3.	Reaktionen an der Carboxylgruppe offenkettiger Platin(II)Aminosäurekomplexe	106

Experimenteller Teil	109
1. Vorbemerkungen	109
1.1. Arbeitsmethodik	109
1.2. Physikalische Messungen	110
1.3. Ausgangsverbindungen	111
2. Synthese der reaktiven Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen	112
3. Synthese der kationischen Platin(IV)-Hydride und ihrer Reaktionsprodukte	123
4. Reaktionen der kationoiden Platin(II)-Komplexe <u>1</u> und <u>2</u>	130
5. Reaktionen der Aminosäure-haltigen Platin(II)-Komplexe	135
Literaturverzeichnis	142
Zusammenfassung	156

Einführung

Ein ungesättigter Übergangsmetallkomplex läßt sich durch Addition eines Moleküls unter Erhöhung seiner Koordinationszahl oxidieren (1). Diese Reaktion ist reversibel (2). Eine entsprechende Reduktion kann entweder durch Eliminierung des addierten oder eines anderen Moleküls zustandekommen. Ob sie stattfindet, wird von thermodynamischen und kinetischen Faktoren bestimmt, wobei hauptsächlich zu nennen sind:

1. Die Elektronendichte am Metall, die von den Donor- und Akzeptoreigenschaften der Liganden, der Oxidationsstufe des Metalls und der Nettoladung des Komplexes abhängig ist (3)
2. Die Energien der zu spaltenden bzw. zu bildenden Bindungen (4)
3. Die Polarität des Lösungsmittels, die den Reaktionsmechanismus beeinflußt und für die Solvatationsenergien bestimmend ist (4,5)

Besonders gut untersucht ist die oxidative Addition an Komplexe der Elektronenkonfiguration d^8 und d^{10} . Dabei entstehen meist oktaedrische 18- bzw. quadratisch planare 16-Elektronen-Systeme. Die Tendenz zur oxidativen Addition nimmt im Periodensystem von oben nach unten zu. Von links nach rechts nimmt sie jedoch ab, da die Promotionsenergie für eine Oxidation mit der Ladung des zu oxidierenden Metalls steigt. Daher sind Komplexe des Os^0 , Ru^0 , Fe^0 oder Ir^I leichter oxidierbar als die von Pd^{II} und Pt^{II} , wenn sie vergleichbare Liganden enthalten (1). Einer Oxidation von Pt^{II} nach Pt^{IV} folgt dem-

entsprechend wegen der hohen positiven Ladung am Zentralatom häufig Reduktion, insbesondere, wenn das eliminierte Molekül thermodynamisch begünstigt ist. Viele Reaktionen am Pt^{II} laufen über einen solchen Redox-Mechanismus, wobei effektiv ein Ligand () durch einen anderen () substituiert wird:



In einigen Arbeiten wurde die Addition von Brønsted-aciden Verbindungen (H-Z) an Pt^{O} oder Pt^{II} untersucht. Platin(IV)-Hydride sind dabei in einigen Fällen in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden, in Substanz sind sie bis auf wenige Ausnahmen bei Normalbedingungen nicht faßbar, da sie reduktiv Säure abspalten (s. Kap. 1.2.2. und 1.3.2.).

Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit sich das Gleichgewicht einer oxidativen Additionsreaktion von Säuren an Platin(O)- und Platin(II)-Verbindungen mittels heterogener Reaktionsführung zugunsten der Oxidationsprodukte verschieben läßt. Die Solvatationsverhältnisse in hydrophoben Reaktionsmedien sollen die Synthese von Platin(II)- und Platin(IV)-Hydriden und -Alkylverbindungen ermöglichen, die in polaren Lösungsmitteln thermodynamisch instabil sind.

Durch Verwendung von Säuren mit schwach koordinierenden Anionen die in einem weiteren Reaktionsschritt substituierbar sind, soll eine allgemein anwendbare Synthese von - bisher nicht bekannten - kationischen Platin(IV)-Hydriden sowie von neutralen und kationischen Platin(II)-Verbindungen ausgearbeitet werden.

Allgemeiner Teil

1. Synthese thermodynamisch instabiler Platin(II)- und Platin(IV)-Verbindungen

1.1. Übersicht über oxidative Additionsreaktionen

1.1.1. Reaktionen an d^8 -Übergangsmetallverbindungen

Oxidative Additionsreaktionen an d^8 -Metallkomplexen sind eingehend untersucht worden (1,2). Die Reihe von Substanzen, die sich addieren lassen, ist vielfältig. C-H-, Halogen-H-, C-Halogen- oder C-C-Einfachbindungen können dabei gespalten werden. Die Addition von Verbindungen mit Doppel- und Dreifachbindungen führt zu Metalla-Dreiringen (6).

Rh^I - und Ir^I - Komplexe sind leicht, so z.B. schon durch Addition von H_2 , oxidierbar (7,8). An der Vaska-Verbindung, $Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$, und ihren Analoga wurde dieser Reaktionstyp besonders intensiv untersucht (2,8-13). Auch kinetische (14-17) und thermochemische (18) Messungen wurden durchgeführt. Die Stereochemie der Reaktionen ist abhängig vom Solvens sowie von der Konstitution und Polarität des Komplexes und des zu addierenden Moleküls (5,19-21). Unpolare Moleküle wie H_2 und O_2 werden in einem konzentrierten Prozeß mit nicht polarem Übergangszustand addiert (17), während polare Addenda über einen SN_2 -artigen Mechanismus an das Metall gebunden werden (19). Die Addition von HCl-Gas an festes $Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$ wurde kinetisch im Detail studiert (16).

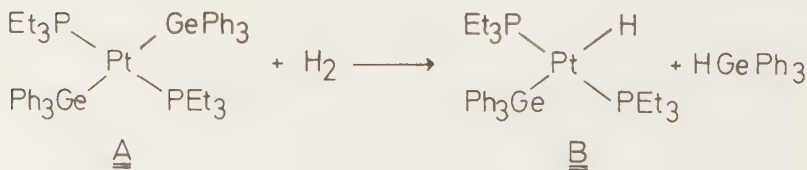
Die starke Tendenz mancher d^8 -Komplexe, oxidative Additionen einzugehen, wird auch an der Häufigkeit deutlich, mit der unter einer C-H-Bindungsspaltung an einem koordinierten Alkyl- oder Aryl-haltigen Liganden intramolekulare Metallierung auftritt (28-31).

Durch oxidative Addition von Säuren mit nur schwach koordinierbaren Anionen bzw. von Alkylverbindungen mit solchen Gruppen sind an $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ (22-25) und $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{N}_2)\text{Cl}$ (26,27) Iridium(III)-Hydride bzw. -Alkyle dargestellt worden, die sich wegen leichter Substituierbarkeit von einem oder zwei Liganden als Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen eignen.

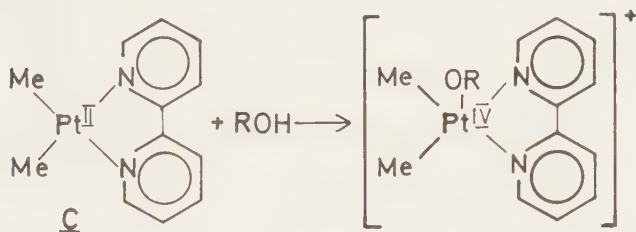
Das Redox-Potential $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$ liegt höher als das für vergleichbare $\text{Ir}^{\text{I}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ -Systeme (12). Beispielsweise läßt sich $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ nicht so leicht der oxidativen Addition unterwerfen wie das isoelektronische $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ (1).

Die Potentialdifferenz $\text{PtL}_2\text{Cl}_2/\text{PtL}_2\text{Cl}_4$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{SR}_2, \text{N-Pentylpyridin}$) wurde gemessen (32).

Wasserstoff läßt sich an Platin(II)-Komplexe mit Triphenyl- oder Trimethyl-Phosphan-Liganden nicht addieren. Man nimmt jedoch an, daß die leichte Hydrogenolyse von A zum Platin(II)-Hydrid B über eine solche Addition als ersten Schritt erfolgt (33):



Liganden, die eine höhere Oxidationsstufe begünstigen, vergrößern die Reaktivität gegenüber addierbaren Molekülen (12,17,34). So lassen sich Pyridinkomplexe des Pt^{II} leicht mit Aryl-oder Alkylhalogeniden oxidieren (35-38). Die Addition von Alkohol an das elektronenreiche $\underline{\text{C}}$ führt sogar unter Abspaltung von Hydrid zu einer kationischen Spezies (39):



$\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Me}_2$ wird durch Methylfluorsulfonat zu $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PMe}_2^-\text{Ph})_2\text{Me}_3(\text{SO}_3\text{F})$ oxidiert (25).

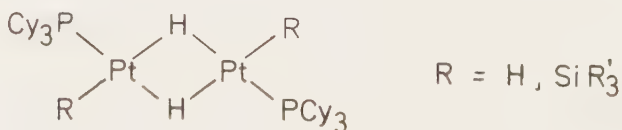
Das Gleichgewicht der Addition von Säuren an Phosphankomplexe liegt meist auf der Seite der reduzierten Verbindungen (40,41).

1.1.2. Reaktionen an d^{10} -Übergangsmetallverbindungen

In der Gruppe der d^{10} -Übergangsmetallkomplexe sind die oxidativen Additionen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ am besten untersucht. Trotz des hohen Ionisierungspotentials von gasförmigem Platin(0) sind diese Verbindungen sehr reaktiv, da basische Liganden wie Phosphane die Addition an das Metall erleichtern (42).

Mit anorganischen Säuren $H-X$ reagieren sie zu Pt^{II} -Hydriden (43-47), während aus Pd^O - und Ni^O -Phosphanen unter H_2 -Bildung meist Komplexe des Typs $M(PR_3)_2X_2$ entstehen (48). Die reaktive Spezies in Lösung ist $Pt(PR_3)_2$ (49). Auch manche organischen Säuren lassen sich oxidativ an Pt^O -Phosphane addieren (45,50,51). Organische Halogenide werden unter Spaltung der C-Hal-Bindung addiert (48). Ein Beispiel ist die Bildung eines Platin(II)-Acetyl-Komplexes durch Reaktion mit Acetylchlorid (52). Durch die Oxidation mit Metallhalogeniden lassen sich Metall-Platin-Bindungen knüpfen (53,54). Mit Methylfluorsulfonat entsteht aus $Pt(PPh_3)_3$ das Platin(II)-Methyltrisphosphan-Kation (25,55).

Im Gegensatz zu $Pt(PPh_3)_3$ addiert $Pt(PCy_3)_2$ (Cy = Cyclohexyl) Wasserstoff unter Bildung von $trans-Pt(PCy_3)_2H_2$ und aktiviert C-H-Bindungen (56). $Pt(PCy_3)(C_2H_4)_2$ setzt sich mit H_2 oder $HSiR_3$ zu Diboran-ähnlichen, doppelt Hydrid-verbrückten Verbindungen um (57,58):

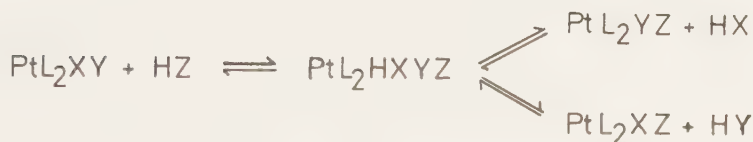
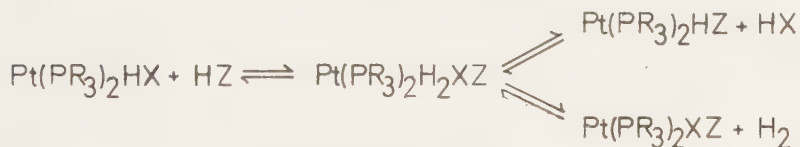


Mit Triphenylmethyl-Salzen wird $Pd^O(PPh_3)_4$ zu $[Pd^{II}(PPh_3)_4]^{2+}$ -Kationen oxidiert (59).

Alkene und Alkine wirken gegenüber Platin(O)-Komplexen als π -Donoren, aber nicht als Oxidationsmittel (48).

1.2. Die Addition von Säuren - thermodynamische Aspekte

Die Umsetzung von Platin(II)-Verbindungen mit Säuren führt über eine oxidative Addition reversibel zu Platin(IV)-Hydriden:



X, Y, Z : z.B. Cl^- , Br^- , I^- , CN^-

Platin(IV)-Monohydride sind allerdings nur in Ausnahmefällen stabil. Sie können entweder die ursprünglich addierte Säure H-Z oder eine der Säuren H-X oder H-Y eliminieren (41). Analoge Platin(IV)-Dihydride sind etwas weniger labil, da der zusätzliche Hydridligand die Elektronendichte am Metall erhöht. Sie können durch Eliminierung von H_2 (41,60) oder H-X bzw. H-Y (61) wieder zu Platin(II)-Verbindungen reduziert werden.

Die Gleichgewichtskonstante solcher Reaktionen hängt dabei wesentlich von der Relation der Bindungsenergien $E(\text{Pt-X})$, $E(\text{Pt-Z})$ zu $E(\text{H-X})$, $E(\text{H-Z})$ und von den Solvatationsenergien der Säuren H-X und H-Z ab. Ein gutes Beispiel für den Ein-

fluß der Bindungsenergien auf die Produktverteilung liefert die Beobachtung, daß bei der Umsetzung



$\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PEt}_3)_2\text{HJ}_3$ bei -20°C nachweisbar, das analoge $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PEt}_3)_2\text{HCl}_3$ jedoch auch bei -100°C instabil ist. Die Bindungsstärke $\text{E}(\text{H-X})$ nimmt in der Richtung $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ stark ab. Die Veränderung der Bindungsstärke $\text{E}(\text{Pt-X})$ zeigt die gleiche Tendenz, aber in vermutlich wesentlich geringerem Maße (41).

Die Umsetzung von $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit HBF_4 -Etherat ergibt bei heterogener Reaktionsführung Pt^{II} -Komplexe des Typs $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}[(\text{OH}_2)(\text{F}_2\text{BF}_2)]$ (62). Auch hierbei wird der thermodynamisch begünstigte Chlorwasserstoff eliminiert und wegen seiner Unlöslichkeit in unpolaren Solventien dem Gleichgewicht entzogen.

Daß bisher nur wenige Platin(IV)-Hydride isolierbar waren, liegt also offensichtlich daran, daß diese Verbindungen thermodynamisch häufig ungünstiger sind als ihre Zersetzungsprodukte nach reduktiver Eliminierung. Liganden, die stabile Bindungen mit Wasserstoff eingehen können, wie z.B. die Halogenide (und bei diesen im besonderen Chlorid), destabilisieren die Pt^{IV} -Stufe. Wird die eliminierte Säure vom Lösungsmittel gut solvatisiert, so sollte das Gleichgewicht ebenfalls zur Pt^{II} -Seite verschoben werden.

Im folgenden Teil dieser Arbeit werden heterogen geführte Reaktionen von HBF_4 -Etherat und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit Platinverbindun-

gen beschrieben. Für Versuche, thermodynamisch labile Platin(IV)-Hydride zu isolieren, hat die Methode, diese Säuren in unpolaren Solventien wie Pentan zu verwenden, folgende Vorteile:

- 1) Die Säuren sind für heterogene Reaktionen genügend löslich.
- 2) Sie liegen unsolvatisiert vor.
- 3) Ihre H-X-Bindungen sind schwach.

Deshalb sollte die Energiebilanz der gespaltenen und gebildeten Bindungen den Additionsschritt begünstigen und die Pt^{IV} -Spezies zugänglich machen.

Folgende Reaktionstypen werden untersucht:

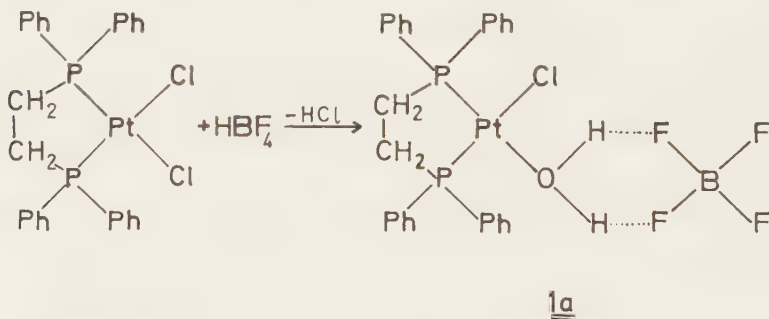
- 1) $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{trans-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{HCl}$ werden mit den erwähnten Säuren in Pentan umgesetzt. Die Produkte dieser Reaktionen mit einem Mol-Äquivalent Säure sollten aufgrund der oben angestellten Überlegungen vorwiegend Platin(II)-Verbindungen sein, in denen ein Chlorid-Ligand substituiert ist. Die Anlagerung eines weiteren Moläquivalents Trifluormethansulfonsäure oder Tetrafluorborsäure könnte zu Platin(IV)-Hydriden führen.
- 2) Platin(0)-Verbindungen werden einer doppelten oxidativen Addition unterworfen. Eingesetzt wird $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, dessen heterogene Reaktion von einer Ethylen-Eliminierung begleitet sein kann, so daß vier Koordinationsstellen zur Verfügung stehen. Auch Reaktion mit dem Ethylen-Liganden ist denkbar, die Alkylverbindungen zugänglich machen könnte.

1.3. Umsetzungen von $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit Tetrafluorborsäure-Etherat und Trifluormethansulfonsäure

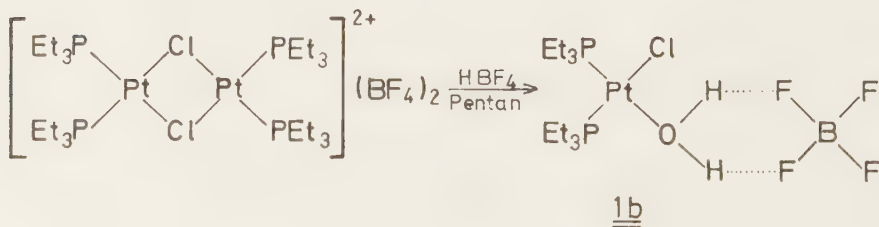
1.3.1. Synthese kationoider cis-Chloro-Platin(II)-Verbindungen

1.3.1.1. Darstellung

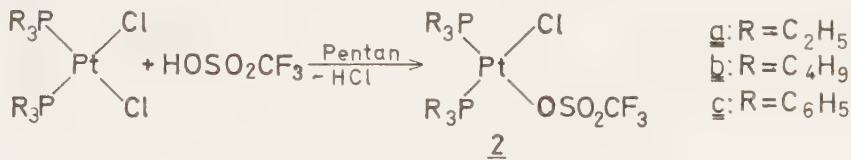
Setzt man $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}_2$ in Pentan mit HBF_4 -Etherat um, so erhält man unter Verlust von HCl 1a:



Das koordinierte Wasser stammt wahrscheinlich aus dem HBF_4 -Etherat (62). Analoge Verbindungen dieses Typs mit einzähnigen Phosphanliganden wurden bereits nach dieser Methode dargestellt, so auch 1b (62). Dieses ist auch aus $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{Cl})]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2$ zugänglich:



Die Umsetzung von $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit Trifluormethansulfonsäure führt zu den Verbindungen 2 mit koordiniertem Triflat:



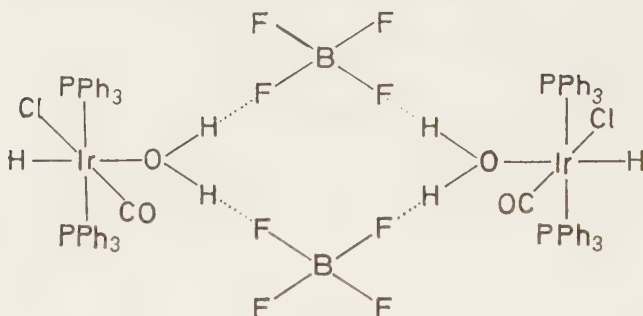
1.3.1.2. Struktur und Eigenschaften

Die farblosen Verbindungen 1 und 2 sind unlöslich in Pentan. Ihre Struktur läßt sich IR-spektroskopisch belegen.

Die cis-Anordnung der Phosphanliganden in 2c ergibt sich durch das Auftreten aller vier $\delta(\text{PC}_3)$ -Banden (63) in hoher Intensität. Auch für die anderen Komplexe ist sie wegen der heterogen geführten Reaktion plausibel.

Die Absorptionen der Aqua-Liganden von 1a+b sind im Vergleich zu denen freien Wassers um ca. $300 - 350 \text{ cm}^{-1}$ bathochrom verschoben; das Wasser ist offensichtlich stark an das kationische $(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}^+$ -Fragment koordiniert. Das Auftreten von vier $\nu(^{11}\text{BF})$ -Banden entspricht der lokalen Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} für das BF_4 -Ion, das über zwei F...H-Brücken an das H_2O -Molekül gebunden ist (Tab. 1). Aqua-Komplexe mit auf diese Weise gebundenem Tetrafluorborat wurden mehrfach beschrieben (64). Wegen des heterogenen Syntheseweges ist es wahrscheinlich, daß 1 und 2 monomer vorliegen. Eine dimere Struktur konnte

für den homogen dargestellten Komplex



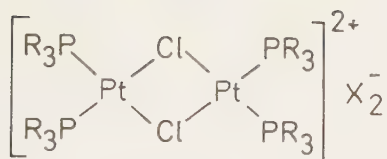
vor kurzem röntgenographisch nachgewiesen werden (23,65).

Die Symmetrie des Triflat-Ions in den Verbindungen 2a-c ist durch die Koordination über ein Sauerstoff-Atom von C_{3v} nach C_s erniedrigt. Dementsprechend treten im IR-Spektrum drei $\nu(SO)$ -Absorptionen auf (Tab. 2).

Übergangsmetall-Komplexe mit koordiniertem Triflat sind mehrfach beschrieben worden, z.B. mit Mo^{II} und Mo^{III} (66), Co^{III} (67), Os^{III} (68) und Ir^{III} (22). An einem Palladium(II)-Komplex mit koordiniertem Triflat wurde röntgenographisch die längste bekannte Pd-O-Bindung (2.271 Å) gefunden (69).

1a,b und 2a-c sind sehr reaktiv. In Kohlenwasserstoffen und Wasser lassen sie sich mit einer Vielzahl von Liganden umsetzen (s. Kap. 2.2.).

Auflösen, aber auch schon Suspendieren von 1a in Diethylether bzw. von 2a in THF, verursacht Dimerisierung zu den bekannten (70) kationischen Verbindungen 3:



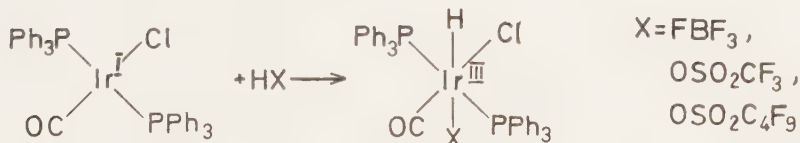
3a,b

a: X = SO₃CF₃, R = C₂H₅

b: X = BF₄, 2 R₃P = DPE

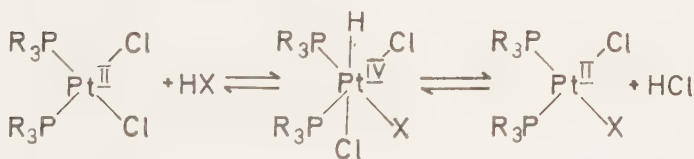
Diese Reaktion ist die Umkehrung des Syntheseweges von 1b.

Die Addition von HBF₄, HTF oder Nonafluorbutansulfonsäure an die Vaska-Verbindung bzw. ihrem N₂-Analogen führt zu Ir^{III}-Hydriden (23,27):



X = FBF₃,
OSO₂CF₃,
OSO₂C₄F₉

Die Synthesen von 1a und 2 dürften analog über Pt^{IV} als Zwischenstufe verlaufen:



X = {(OH₂)(F₂BF₂)}, OSO₂CF₃

Der Nachweis intermediärer Pt^{IV}-Hydride, entstanden durch oxidative Addition von HCl an trans-Pt(PR₃)₂HCl, wurde erstmals von Halpern und Falk durch H/D-Austausch geführt (40). Da bei den Umsetzungen mit cis-Pt(PR₃)₂Cl₂ die pentanun-

belle 1: IR-Absorptionen der Verbindungen $\underline{1a}$, $\underline{1b}$, $\underline{5a}$, $\underline{6a}$, $\underline{7}$ und $\underline{10}$ und von Vergleichsverbindungen in Nujol (cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{PtH})$	$\nu(^{11}\text{BF})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{PtH})$
H_2O , NaBF_4	3440		$\downarrow$ 1032 (F_2) $\rightarrow$ $\downarrow$ 1032 (F_2) $\rightarrow$ $\downarrow$ 1032 (F_2)	769 ^a (A_1)	
cis-Pt(PPh_3) ₂ Cl[(OH_2)(F_2BF_2)]	3140s, br	1220 (A_1)	1146 (B_1)	1052 (B_2)	c) 871s
cis-Pt(DPE)Cl[(OH_2)(F_2BF_2)]	3100s, br	1210	1147	1094	753 od. 740 884s
cis-Pt(PET_3) ₂ Cl[(OH_2)(F_2BF_2)]	3150s, br	1210	1147	1047	757 (?) 874s
Ir(PPh_3) ₂ (CO)ClH-[(OH_2)(F_2BF_2)]	3405 3340	1108	1052	971	c) 891
[($\text{W}-\text{C}_5\text{H}_5$)(CO) ₃ Mo(H_2O)] ⁺ BF_4^-	3370	1129	1050	965	763
trans-Pt(PPh_3) ₂ H(BF_4)	2252		(1091s, 1052s)	1065s, 1041s	815m 825m
[Pt(P^tBu_3) ₂ H] ⁺ PF_6^-	2645			1032 m)	

6a	trans- [Pt(PPh ₃) ₂ H(OC ₃ H ₆)] ⁺ BF ₄ ⁻ g)	2235	1055br 1030sh	835
h)	trans- [Pt(PPh ₂ Me) ₂ H(OC ₃ H ₆)] ⁺ BF ₄ ⁻ i)	2275		
7	trans-cis-cis [Pt(PPh ₃) ₂ H ₂ [(OH ₂)(F ₂ BF ₂)]] BF ₄ ⁻	2280 2190vw(?)	1180(?) 1215 1140 1020	753 (?) 870 830
10	all-trans Pt(PPh ₃) ₂ H(C ₂ H ₅)(F ₂ BF ₃) ₂	2165	1128 899	759
d)	Ir(PPh ₃) ₂ (CO)ClH(F ₂ BF ₃)	2294	1132 906	

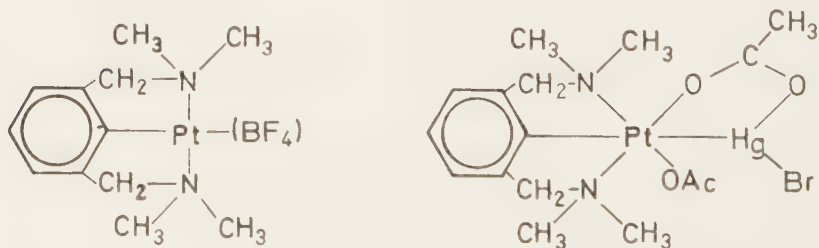
- a) nur Raman-aktiv b) Ref. 62 c) von Phosphan-Banden überlagert d) Ref. 23 e) Ref. 64c
f) Ref. 101 g) ν(CO) 1660 (zum Vergleich: freies Aceton ν(CO) 1710) h) Ref. 106 i) ν(CO) 1660

lösliche HCl dem Gleichgewicht entzogen wird, verschiebt sich das Redoxpotential zur Seite des Monochloro-Pt^{II}-Komplexes.

Formal wirken bei diesen Reaktionen die Protonen der eingesetzten Säuren als Chlorid-Abstraktionsreagens. Ein solches Reagens muß eine starke Lewis-Säure sein (71). An Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen wurden Substitutionsreaktionen mit Hilfe von verschiedenen Lewis-Säuren durchgeführt. Mit Ag⁺-Ionen wurden Solvenskomplexe [Pt($\widehat{PP}$)X(S)]⁺ (72) und cis- und trans-[Pt(PR₃)₂(Alkyl)(S)]⁺ (73,74) erhalten.

Mit AgClO₄ ließ sich M(L)₂(C₆H₅)OCLO₃ (M = Pd (75), Pt (76)) darstellen. Mit 2 Mol-Äquivalenten AgClO₄ gelang die Isolierung eines hochexplosiven, wasserempfindlichen Komplexes, cis-Pt(PR₃)₂(OCLO₃)₂ (77), mit Ag(CH₃CN)₂⁺ die Darstellung von [Pt(COD)(CH₃CN)₂]²⁺ (78).

Durch Umsetzung eines 3-zählig chelatgebundenen Platin(II)-Bromids ließen sich Spezies mit koordiniertem BF₄ bzw. mit einer Pt-Hg-Bindung isolieren (79,80):



Mit BHal₃ (70,81), CH₃SO₃F (25,82,83), Trialkyloxoniumsalzen (82-84) und NO⁺ (84) entstanden die verbrückten, dikationischen Komplexe [Pt(L)₂(μ-X)]²⁺(Y)₂, die wegen ihrer Reaktivität präparativ

gut nutzbar sind (85).

AlCl_3 (86) und Ph_3C^+ (87) wurden ebenfalls als Abstraktionsreagentien eingesetzt. An Platin(II)-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden kann die Abstraktion auch zu intramolekularer Metallierung führen (88,89).

Der Einsatz der Säuren HBF_4 und HTF in Pentan als Lewisäuren hat gegenüber den oben genannten Methoden den Vorteil, daß stabile, nicht explosive Pt^{II} -Komplexe mit sehr guten Abgangsgruppen isoliert und charakterisiert und nicht nur in situ dargestellt werden können. Durch ihre hohe Reaktivität sind sie ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für weitere Reaktionen.

1.3.2. Synthese von Platin(IV)-Monohydriden

1.3.2.1. Darstellung

Die Platin(IV)-Monohydride 4a und 4b lassen sich nach drei verschiedenen Wegen darstellen. Alle Reaktionen sind nur in Pentan durchführbar; in anderen Reaktionsmedien eliminieren 4a und b sofort Säure. Die Synthesen sind in Schema 1 zusammengefaßt:

- (1) 2a setzt sich mit einem Mol-Äquivalent Trifluormethansulfonsäure quantitativ zu 4a um.
- (2) Das kationische verbrückte 3a läßt sich mit einem Mol-Äquivalent HTF ebenfalls zu 4a spalten. Im Gegensatz dazu entsteht aus $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\mu\text{Cl}]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ mit einem Mol-Äqui-

valent HBF_4 -Etherat der Platin(II)-Tetrafluorborato-Komplex 1b (s. Kapitel 1.3.1.1.).

- (3) $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}_2$ reagiert mit 2 Moläquivalenten Trifluormethansulfonsäure direkt zu 4b. Mit einem Mol-Äquivalent Säure konnte das erwartete $(\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3))$ nicht isoliert werden, da diese Umsetzung zu einem Gemisch von Pt^{II} - und Pt^{IV} -Spezies führt.

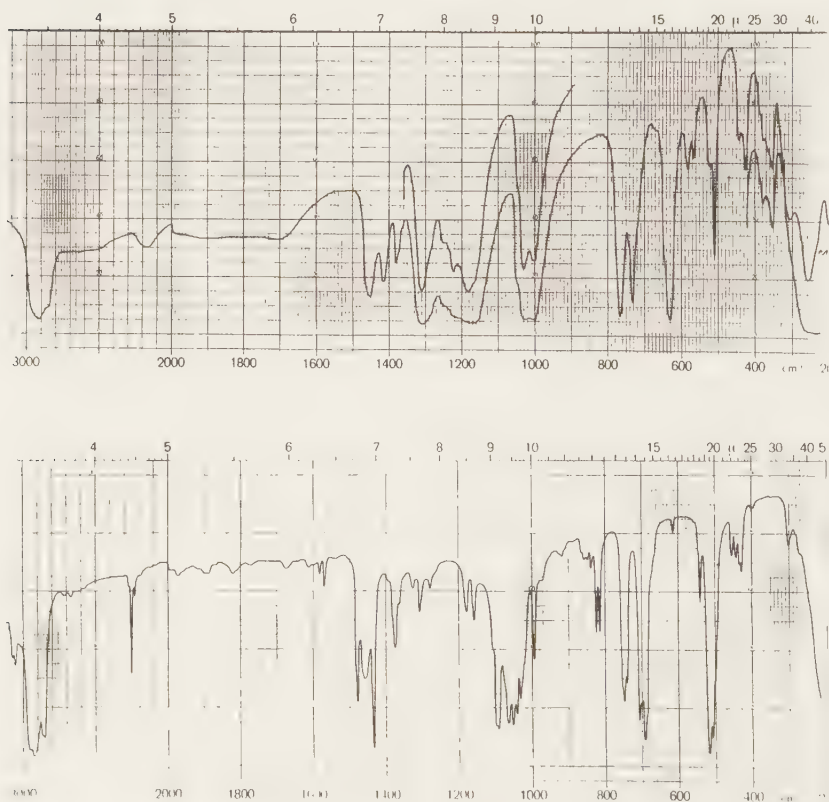


Abb. 1: IR-Spektren von 4a (oben) und 5a (in Nujol)

1.3.2.2. Struktur und Eigenschaften

4a und 4b sind farblose, mikrokristalline Verbindungen.

Ihre IR-Spektren (Abb.1,Tab.2) enthalten genauso wie die von 2a-c drei $\nu(\text{SO})$ -Banden, die der lokalen Symmetriegruppe C_s für die Triflat-Liganden entsprechen. Da keine weiteren $\nu(\text{SO})$ -Absorptionen auftreten, sollten identische Liganden trans zu den $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$ -Gruppen koordinieren. Unter der Voraussetzung, daß die Phosphane ihre cis-Position behalten, gibt es nur eine mögliche Strukturzuordnung: trans zu den Phosphanen koordinieren die Trifluormethansulfonat-Liganden, Hydrid und Chlorid stehen in trans-Position zueinander. Die Pt-Cl-Bande bei 290 cm^{-1} in 4b steht in Einklang mit diesem Befund.

Im Bereich einer Platin-Hydrid-Schwingung tritt keine IR-Absorption auf. Der Grund könnte darin bestehen, daß die Platin-Hydrid-Bindung so kurz ist, daß ihre Schwingung keine nennenswerte Dipolmoment-Änderung mehr erzeugt. Sehr schwache Übergangsmetall-Hydrid-IR-Absorptionen sind häufiger beobachtet worden; man findet sie vor allem in elektronenarmen Systemen (23,27).

4a und b sind nur in Festsubstanz stabil. Bereits im wenig polaren Diethylether zersetzen sie sich bei längerem Rühren unter HTF-Abspaltung zu 3a bzw. 3c (Schema 1, Rkt. (4)). Dies entspricht der Umkehrung der Bildung nach Reaktion (2). Durch Titration der abgespaltenen Säure läßt sich zeigen, daß 4a bzw. b sowohl aus 2a und 3a als auch aus $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}_2$ quantitativ entstehen.

Eine ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung von in CD_2Cl_2 oder d_6 -Aceton gelöstem 4a zeigt, daß die Dimerisierung unter HTF-Abspaltung (Rkt. 4) in Lösung schnell verläuft. Auch bei -78°C erscheint in CD_2Cl_2 das entsprechende Protonensignal der solvatisierten HTF bei ca. $+12$ ppm mit der relativen Intensität 1, bezogen auf die P_2Pt -Einheit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich bei Raumtemperatur breite Absorptionen mit Kopplungskonstanten von ca. 3400 Hz, die typisch für die verbrückten Komplexe 3 sind.

4b spaltet in CD_2Cl_2 ebenfalls HTF ab. (Schema 1, Rkt. (5)). Läßt man eine gesättigte Lösung 4 Tage bei Raumtemperatur stehen, so bilden sich große, farblose Kristalle des Chlorotriflato-Komplexes 2d, die CD_2Cl_2 enthalten. Sie lassen sich nicht unzer setzt aufbewahren. Nach Entfernen des CD_2Cl_2 im Hochvakuum erhält man trockenes 2d in Mikrokristallen. Die Bildung von 2d wird wahrscheinlich deswegen begünstigt, weil es im Gegensatz zu $[\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}]^{2+}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^-$ in Methylchlorid schwerlöslich ist.

Monohydride von Platin(IV) sind bisher in Substanz nur selten isoliert worden (90); meist enthalten sie SiR_3^- , GeR_3^- oder SnR_3^- -Gruppen (91-95). In Lösung wurden mehrere Platin(IV)-Hydride nachgewiesen (41,96).

Thermodynamisch sollten die Verbindungen 4 instabil sein, da sie HCl eliminieren können. Sie sind also kinetisch kontrollierte Produkte: Chlorwasserstoff kann aufgrund der trans-Anordnung von Hydrid und Chlorid im unpolaren Pentan nicht reduktiv abgespalten werden.

Abbildung 2: IR-Absorptionen von $2a-d$, $4a-b$, $5b$, 8 und 9 in Nujol (cm^{-1})

Verb.	Nr.	$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	$\nu(\text{CF})$	$\nu_{\text{S}}(\text{SO})$	Symm.	$\nu(\text{PtH})$	$\nu(\text{PtCl})$	$\nu(\text{PtO})$
$a(\text{O}_3\text{SCF}_3)$		1280(E)	1175	1035(A ₁)	C _{3v}			
$\text{cis-Pt}(\text{PET}_3)_2\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	$2a$	1312s 1226m	1185vs,br	a)	C _s		301m	280sh 260m
$\text{cis-Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	$2b$	1302s 1222m	1188vs,br	1028vs	C _s		301m	275 260sh
$\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	$2c$	1310s 1222m	1192vs,br	1031s	C _s			
$\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	$2d$	1305s 1225sh	1180vs,br	1022vs	C _s		302	286s 259m
$\text{cis-trans-cis-Pt}(\text{PET}_3)_2\text{HCl-OSO}_2\text{CF}_3)_2$	$4a$	1310vs 1250m 1222m	1181vs 1165sh	1028s	C _s		305m	258s
$\text{cis-trans-cis-Pt}(\text{DPE})\text{HCl-OSO}_2\text{CF}_3)_2$	$4b$	1330s, br 1220sh 1295m	1180vs,br	1017s	C _s		290m	263m 250sh
$\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	$5b$	1321m 1300s 1222s	1178vs	1029s	C _s	2280m 2260sh 2230vw		278
$\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	8	1330s 1305m 1228s	1190vw, br 1228s	1023m	C _s			
$\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	9	1298s 1222vs	1190sh 1173vs	1018s	C _s			250

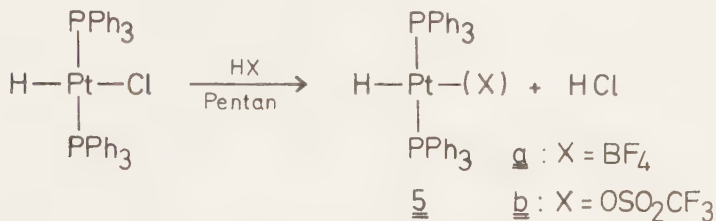
a) von Phosphanbanden überlagert

1.4. Umsetzungen von trans-Pt(PPh₃)₂HCl mit Tetrafluor- borsäure-Etherat und Trifluormethansulfonsäure

1.4.1. Synthese kationoider trans-Hydrido-Platin(II)-Ver- bindungen

1.4.1.1. Darstellung

Trans-Pt(PPh₃)₂HCl reagiert mit stöchiometrischen Mengen HBF₄-Etherat zum Platin(II)-Hydrid 5a:



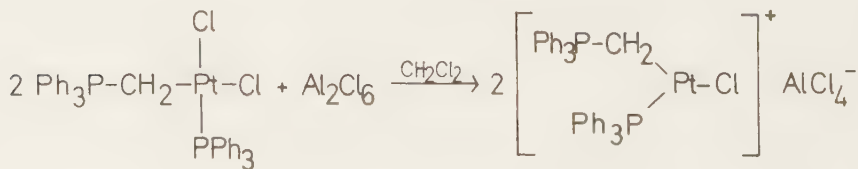
Mit Trifluormethansulfonsäure führt die Reaktion je nach Bedingungen in wechselnden Ausbeuten zu 5b im Gemisch mit Pt^{IV}(PPh₃)₂H₂Cl(OSO₂CF₃).

Die Substitution von Chlorid in Pt(PR₃)₂HCl durch schwächer koordinierende Liganden oder Neutralkomplexe wird häufig mit Ag⁺ als Abstraktionsreagens durchgeführt. Auf diese Weise ist eine Vielzahl von kationischen Platin(II)-Hydriden dargestellt worden (97). NO₃⁻ und ClO₄⁻ konnten als Liganden an das Pt(PR₃)₂H⁺-Fragment koordiniert werden (98).

1.4.1.2. Struktur und Eigenschaften

5a ist eine farblose, luftstabile Substanz, die sich in Aceton und Methylenchlorid, aber nicht in Diethylether oder Benzol löst. Daß kein Pt^{IV} -Dihydrid, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}(\text{BF}_4)$, im Gemisch mit 5a vorliegt, wurde durch Auffangen und Titration der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure nachgewiesen.

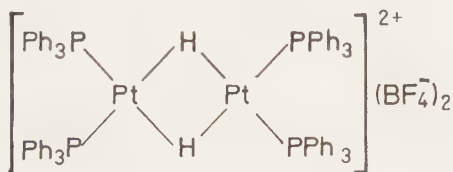
Im festen Zustand liegt das BF_4^- -Ion offensichtlich nur äußerst schwach koordiniert vor, da die $\nu(\text{BF})$ -Banden des in Nujol verriebenen Pulvers im Infrarotspektrum nur eine geringe Aufspaltung zeigen (Abb. 2, Tab. 1). Der starke trans-Einfluß des Hydrid-Liganden bewirkt eine höhere Elektronendichte am Platin-Atom als Cl^- in den $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}[(\text{OH}_2)(\text{BF}_4)]$ -Komplexen 1, so daß die Platin-Fluor-Bindung wahrscheinlich sehr schwach wird.* Ob man 5a im festen Zustand deshalb als Ionenpaar betrachten darf, kann hier nicht entschieden werden. Das einzige in der Literatur bisher beschriebene System $[\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{H}]^+(\text{PF}_6)^-$ besitzt sterisch sehr anspruchsvolle Phosphan-Liganden und zeigt von unseren Verbindungen völlig verschiedene spektroskopische Eigenschaften (101). Als ein in Lösung dreifach koordinierter kationischer Komplex wurde das Produkt der Umsetzung einer Phosphor-Ylid-Verbindung mit Aluminiumchlorid beschrieben (86):



*Schwache Koordination von BF_4^- ist an verschiedenen Metallen gefunden worden (99). Dabei kann das BF_4^- auch als Brückenligand fungieren, wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte (100).

Das IR-Spektrum von 5b zeigt nur koordiniertes Triflat (Tab. 2). Dieses Anion ist ein etwas besserer σ -Donor als BF_4^- (23) und kann deshalb in 5b stärker an das PtP_2H -Fragment koordinieren. Nach Rühren im nur wenig polaren Diethylether liegt jedoch das Triflat nurmehr in ionischem Zustand vor.

Eine dimere Struktur von 5a:



ist sehr unwahrscheinlich. Hydride, die zwischen zwei Metallen gebunden sind (Drei-Zentren-Bindung), absorbieren im IR schwach bei ca. 1600 cm^{-1} (102) oder zeigen keine Absorption (103,104). 5a absorbiert dagegen bei 2255 cm^{-1} , 5b bei 2280 cm^{-1} . Diese Werte sind typisch für endständige Hydride, denen gegenüber Liganden mit geringem trans-Einfluß gebunden sind (98).

Ein Feldionenisorptions-Massenspektrum von festem 5a enthält einen intensiven Molekül-Peak des Komplex-Kations $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}]^+$ (MZ: 720) mit dem errechneten Isotopenmuster für $\text{PtP}_2\text{C}_{36}\text{H}_{31}$, aber keine Hinweise auf dimere oder polymere Strukturen.

NMR-Spektren der Lösungen wurden in CD_2Cl_2 von 5a und 5b und

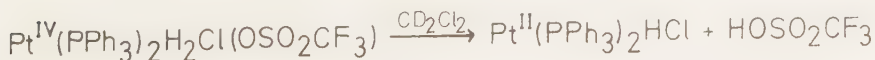
Tabelle 3 NMR-Daten von 5a u. b sowie von Vergleichsverbindungen

Nr.	Verbindung	Solvens	T	$\delta(\text{Pt-H})^{\text{d)}$ (ppm)	J(PtH) (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{e)}$ (ppm)	J(PtP) (Hz)
<u>5a</u>	tr.Pt(PPh ₃) ₂ H(BF ₄) ^{a)}	CD ₂ Cl ₂	-60°C	-18.95(tt)	1459.7	31.53	3021.5
<u>5b</u>	tr.Pt(PPh ₃) ₂ H(OSO ₂ CF ₃)	CD ₂ Cl/ CH ₂ Cl ₂	-70°C			31.55	3023.0
	[Pt(P ^t Bu ₃) ₂ H] ⁺ PF ₆ ⁻ b)	CD ₂ Cl ₂		-36.3	2592.0	17.6	2623.0
<u>5a</u>	tr.Pt(PPh ₃) ₂ H(BF ₄)	C ₃ D ₆ O	RT	-15.98(tt)	1169.5	27.35	3022.9
	[Pt(PPh ₃) ₂ H(OC ₃ D ₆)] ⁺ (BF ₄) ⁻			-22.75(t)	n.b.	12.7	3002.1
	[Pt(PPh ₂ Me) ₂ H(OC ₃ H ₆)] ⁺ PF ₆ ⁻ c)	CD ₂ Cl ₂		-23.60(tt)	1458	14.5	

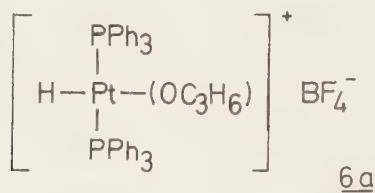
- a) $\delta(^{11}\text{B}) = 1.5(\text{s})$, rel. zu ext. BF₃ x OEt₂, $\delta(^{19}\text{F}) = -153.78(\text{s})$, rel. zu ext. CFCl₃,
b) Ref. 101 c) Ref. 106 d) C₃D₅HO = 2.04 ppm bzw. CDHCl₂ = 5.33 ppm als interner Standard
e) rel. zu ext. 80 % H₃PO₄ in CDCl₃

in Aceton von 5a aufgenommen (Tab.3). Die Daten der bei -80°C in CD_2Cl_2 gelösten Verbindungen sprechen ebenfalls für eine monomere Struktur. Die Phosphan-Liganden sind trans zueinander angeordnet und äquivalent. Ihre Kopplungskonstante $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ (Tab. 3) ist sehr hoch für trans-gebundene Phosphate, was der kationoiden Struktur entsprechend auf kurze Pt-P-Abstände hinweist (105). Die chemische Verschiebung des Hydrid-Liganden in 5a und seine ^{195}Pt -Kopplung (Tab.3) ist vergleichbar mit Literaturdaten von Komplexen wie $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{H}(\text{X})$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^-) (98), aber von denen des Kations $[\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\text{H}]^+$ (90) völlig verschieden. ^{11}B or und ^{19}F luor-Kernresonanzspektren zeigen auch bei -80°C vier äquivalente Fluoratom e. NMR-spektroskopisch läßt sich also nicht eindeutig klären, ob in Lösung ein dreifach koordinierter kationischer Platin-Komplex vorliegt oder an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}$ schwach koordiniertes Tetrafluorborat, dessen bindendes Fluoratom schneller als die NMR-Zeit-Skala ausgetauscht werden kann. Läßt man die NMR-Röhrchen eine Stunde bei -80°C stehen oder erwärmt sie auf ca. -45°C , so findet man bereits größere Mengen von Zersetzungsprodukten.

Wird das Produktgemisch der Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{HCl}$ mit HTF bei -70°C in Deutero-Methylenchlorid gelöst, erscheint im ^{31}P -NMR neben den Signalen von 5b (s. Tab. 3) ein Pseudo-Triplett, das identisch ist mit dem von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})\text{Cl}$. Diese Verbindung stammt aus der Zersetzung des im Gemisch ebenfalls vorliegenden Platin(IV)-Dihydrids:



5a bildet beim Lösen in d_6 -Aceton unter anderem 6a:



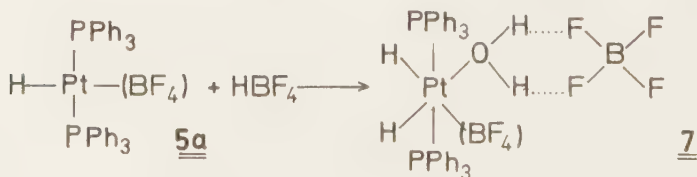
Ein analoger Aceton-Komplex mit anderen Phosphan-Liganden ist bereits beschrieben (106). Durch Ausfällen mit Diethylether läßt sich 6a als weiße Festsubstanz isolieren und IR-spektroskopisch charakterisieren (Tab. 1).

Eine Molgewichtsbestimmung in Aceton bestätigt das Vorliegen von 6a als 1:1-Elektrolyt.

1.4.2. Synthese eines Platin(IV)-Dihydrids mit koordiniertem Tetrafluorborat

1.4.2.1. Darstellung

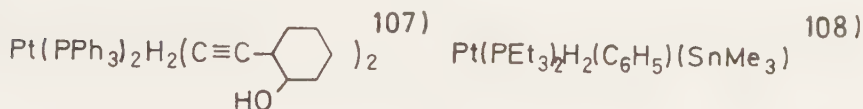
Der elektronenarme Komplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{BF}_4)$, 5a, reagiert bei Raumtemperatur mit weiterer Tetrafluorborsäure innerhalb mehrerer Tage zum farblosen Platin(IV)-Dihydrid 7:



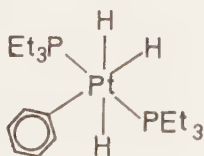
Das Wassermolekül in 7 dürfte aus dem HBF_4 -Etherat stammen.

1.4.2.2. Struktur und Eigenschaften

Fast alle bisher untersuchten Platin(IV)-Dihydride besitzen $\text{cis(H,H)-cis(X,Y)-trans(L,L')}$ -Struktur (41,60,61,98,108). Sie können deshalb sowohl H_2 (41,60) als auch die Säuren HX oder HY (41) eliminieren. Die einzigen uns bekannten Ausnahmen,



besitzen all-trans-Struktur. Der kürzlich beschriebene mer-Trihydrido-Komplex (108),



der als instabiles Nebenprodukt bei der Darstellung von $\text{trans-Pt(PEt}_3)_2\text{H(C}_6\text{H}_5)$ anfällt und unseres Wissens der erste Platin(IV)-Trihydrido-Vertreter ist, enthält ebenfalls eine trans-H-Pt-H -Gruppierung. Die $\nu(\text{Pt-H})$ -Absorption wird mit 1780 cm^{-1} angegeben, ist also den $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingungen der

trans-Pt^{II}(PR₃)₂H₂-Komplexe sehr ähnlich (109-111).

Das IR-Spektrum von 7 (Tab. 1) zeigt eine $\nu(\text{Pt-H})$ -Absorption bei 2280 cm⁻¹ und eine äußerst schwache Bande bei 2190 cm⁻¹. Da bei der Koordination guter Donoren in trans-Position zu Hydrid diese Absorptionen bei wesentlich tieferen Wellenzahlen erscheinen - mit Phosphanen bei ca. 2130 cm⁻¹ (100) - sollten schwache σ -Donoren trans zu den Hydrid-Liganden koordinieren.*

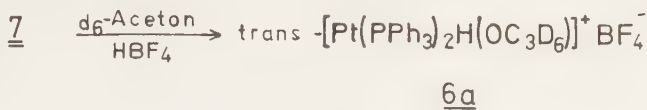
Das Muster der $\nu(^{11}\text{B-F})$ -Schwingungen ist sehr kompliziert. Man erkennt einen Satz von Banden, ähnlich wie bei den Verbindungen 1, die die Gruppe [(OH₂)(F₂BF₂)] enthalten, und noch weitere Banden des koordinierten BF₄⁻.

Die Lage der um ca. 250 cm⁻¹ bathochrom verschobenen $\nu(\text{OH})$ -Bande und das Auftreten einer starken breiten Absorption bei 870 cm⁻¹, die der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung zugeordnet werden kann, lassen erkennen, daß koordiniertes Wasser vorliegt. Die Integration des H₂O-Signals bei 3.8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ergibt, daß nicht mehr als ein Wassermolekül im Komplex enthalten ist. Wir folgern daraus, daß neben einer [(OH₂)(F₂BF₂)]-Gruppe ein zweiter BF₄⁻-Ligand direkt an Platin gebunden vorliegt.

Die Konfiguration von 7 mit cis-koordinierten Hydriden und trans-gebundenen Phosphanen entspricht also der der meisten Dihydrido-Platin-Komplexe.

* Auch an Iridium(I) und -(III) wurde beobachtet, daß die Lage der Hydridabsorption weitgehend unabhängig von der elektronischen Struktur des Metalls ist (112).

Bei Raumtemperatur eliminiert 7 in d₆-Aceton reduktiv ca. 60 % Tetrafluorborsäure:



6a und HBF₄ wurden im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert ($\delta(\text{H}^+) = 11.5$ ppm, $\delta(\text{Pt-H}) = -22.56$ ppm). Da keine weiteren wasserstoffhaltigen Platin-Verbindungen gefunden werden konnten, liegt der Schluß nahe, daß beim Lösen auch entweder H₂- oder doppelte HBF₄-Elimination auftritt.

7 löst sich bei -60°C nur schwer in Methylenchlorid. Um Tieftemperaturspektren zu erhalten, wurde d₆-Aceton hinzugefügt. Man beobachtet im ³¹P-NMR-Spektrum bei -63°C wiederum die Zersetzung von 7 zum Acetonkomplex-Kation 6a: Zwei Signalgruppen, die zusammen ca. 65 Mol-% Anteil an den phosphorhaltigen Verbindungen haben, lassen sich 6a und trans-Pt-(PPh₃)₂(H)Cl zuordnen. [a): $\delta = 37.37$ ppm, J(Pt-P)=2995 Hz, b): $\delta = 33.98$ ppm, J(Pt-P)=2978 Hz)]. trans-Pt(PPh₃)₂(H)Cl ist wahrscheinlich durch Chlorierung von 6a entstanden.

Eine dritte Verbindung (ca. 35 Mol-%, $\delta = 19.96$ ppm) koppelt mit ¹⁹⁵Pt mit einer Konstante von 3858 Hz. Sie könnte ein Produkt entweder der H₂-Eliminierung oder der doppelten HBF₄-Eliminierung aus 7 sein.

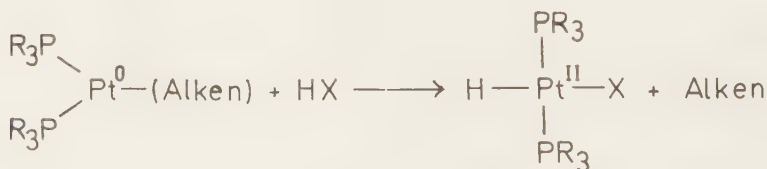
Da in zumindest zwei der reduzierten Verbindungen die Phosphane

in trans-Position angeordnet sind, ist es wahrscheinlich, daß auch 7 trans-ständige Phosphane enthält. Eine weitere Bestätigung hierfür sind die Folgereaktionen, die in Kap. 2.1.1. beschrieben werden.

7 ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Im Vakuum spaltet die Verbindung leicht HBF_4 ab. Diethylether aus der Umsetzung mit HBF_4 -Etherat wird so fest im Kristall gebunden, daß er sich nicht quantitativ durch Trocknen im Vakuum abtrennen läßt, ohne daß teilweise reduktive Eliminierung von Tetrafluorborsäure auftritt.

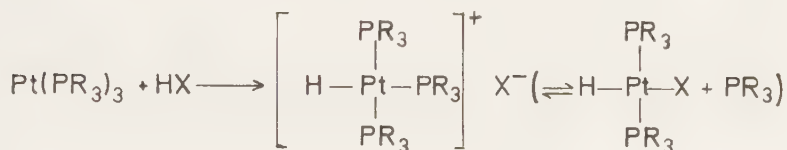
1.5. Umsetzungen von $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Tetrafluorborsäure-Etherat und Trifluormethansulfonsäure

Die Addition von Säuren HX an Platin(0)-Verbindungen wird seit Ende der 60er Jahre genutzt, um Platin-Hydride zu synthetisieren (48). Mit $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{Alken})$ erhält man gewöhnlich Verbindungen des Typs $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{HX}$, wobei das Alken eliminiert wird (45, 49, 113, 114):



Wird $\text{Pt}(\text{PR}_3)_3$ oder $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$ verwendet, so wird der dritte Phosphan-Ligand nur von stark koordinierenden Anionen X^-

substituiert (43,47). Mit schwächeren Anionen erhält man kationische Platin(II)-Hydride (48,115-117):



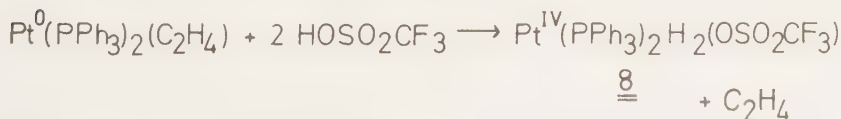
Eine doppelte Addition von HX an Pt^0 ist bisher unseres Wissens nur einmal beschrieben worden. Dabei entstand das oben erwähnte, röntgenographisch untersuchte all-trans- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2[\text{C}\equiv\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\{2\text{-OH}\})]_2$ (107,118). Die Reaktion von 2 Mol-Äquivalenten SiHCl_3 an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, die zu $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SiCl}_3)_2$ führt, muß über eine Zwischenstufe $\text{PtP}_2(\text{SiCl}_3)_2\text{H}_2$ mit nachfolgender reduktiver Eliminierung von H_2 verlaufen (119).

Basischere Phosphane als PPh_3 würden die Platin(IV)-Stufe eher stabilisieren (115), ihre Platin(0)-Derivate sind jedoch instabiler (1), weshalb sie bisher kaum eingesetzt wurden.

1.5.1. Synthese eines Platin(IV)-Dihydrids mit koordiniertem Trifluormethansulfonat

1.5.1.1. Darstellung

Wird $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ in Pentan heterogen bei tiefer Temperatur stöchiometrisch mit 2 Mol-Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure umgesetzt, so erhält man quantitativ 8:



Das abgespaltene Ethylen kann in der Gasphase nachgewiesen werden.

Die Umsetzung mit nur einem Mol-Äquivalent HTF führt heterogen nicht zu Verbindungen wie $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ oder einem Pt^{II} -Ethyl-Triflat-Komplex. Wir fanden stattdessen ein Gemisch aus 8 und der Ausgangsverbindung.

Das Resultat dieser Umsetzungen steht nur scheinbar im Widerspruch zur Arbeit von Whitesides et al. (120), der ebenfalls $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit HTF umsetzte: Diese Reaktionen wurden heterogen in HTF bzw. HTF/Benzol durchgeführt. Dabei entstand Ethan in je nach Reaktionsbedingungen wechselnden Ausbeuten, nach Behandlung des Rückstands mit LiCl erhielt man trans- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Deshalb wurde von Whitesides trans- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ als Zwischenprodukt postuliert.

Die genannten Umsetzungen fanden zwar ebenfalls heterogen, aber in einem sauren und zudem weitaus polareren Reaktionsmedium statt als in dem von uns verwendeten Pentan. Ein anderer Reaktionsmechanismus ist deshalb möglich.

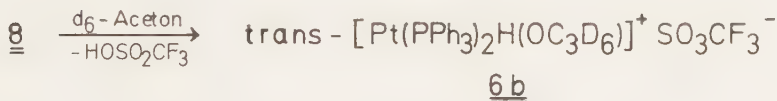
Der Protonenangriff am Ethylen, der bei der Bildung von Ethan erfolgt sein muß, wird bei uns zwar nicht bei der Umsetzung mit HTF, aber mit HBF_4 -Etherat beobachtet.

1.5.1.2. Struktur und Eigenschaften

Das hellgelbe feinkristalline 8 ist sehr hygroskopisch. Es läßt sich ohne HTF-Verlust nur bei tiefer Temperatur im Vakuum trocknen.

Beide Trifluormethansulfonat-Gruppen sind an das Metall gebunden, wie aus dem Fehlen von Banden des ionischen Triflats im IR-Spektrum hervorgeht. Man beobachtet einen doppelten Bandensatz der $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ -Schwingungen (Tab. 2). Wie in 4a, b tritt keine infrarotaktive $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingung auf. Da die trans-H-Pt-H-Einheit bei ca. 1780 cm^{-1} absorbiert (98, 108), ist es wahrscheinlich, daß die Hydrid-Liganden von 8 in cis-Position koordiniert sind.

Beim Auflösen von 8 in d_6 -Aceton von -60°C erhält man Zersetzungsprodukte. Im ^1H -NMR- und im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man mit ca. 20 % Umsatz den Reaktionsablauf



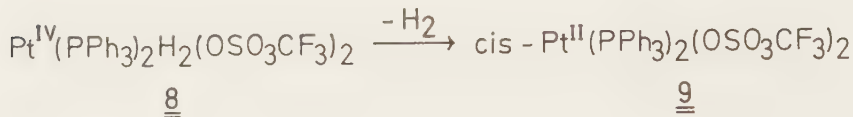
Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Signalen von 6b (-22.75 ppm , $J(\text{P-H})$: 12.7 Hz) keine weiteren hydridhaltigen Verbindungen zu finden. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß 8 in Lösung neben HTF vor allem auch H_2 eliminiert oder aber daß doppelte Säureabspaltung unter Bildung eines Pt^{O} -Komplexes auftritt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen bei -60°C in Aceton/ d_6 -Aceton, enthält jedoch keinerlei Hinweise auf eine Pt^{O} -Verbindung. Neben den Absorptionen des schon ^1H -NMR-spektroskopisch beobachteten 6b (20 %) finden sich 2 Doppeldoublets mit sehr hohen Platin-Phosphor-Kopplungen (4140 Hz , 3990 Hz , $J(\text{P P})$: $23,4 \text{ Hz}$), die vermutlich zu zwei Verbindungen des Typs $\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})(\text{Y})$ mit schwach koordinierten Liganden X und Y gehören.

Es ist anzunehmen, daß sie durch Eliminierung von H_2 und anschließende Reaktion mit dem Lösungsmittel entstanden sind.

1.5.1.3. Reduktive Eliminierung von Wasserstoff aus festem 8

8 eliminiert in festem Zustand bei Raumtemperatur sehr langsam H_2 :



Die äußerst geringe Geschwindigkeit dieser Reaktion ist ein Hinweis darauf, daß die Hydrid-Liganden von 8 trans zueinander angeordnet sind.

Das dottergelbe 9 ist ebenfalls sehr hygroskopisch und unterscheidet sich IR-spektroskopisch von 8 (Tab. 2). Die Zahl der $\nu(\text{SO})$ -Absorptionen entspricht wieder der lokalen C_{3v} -Symmetrie. Die Phosphan-Liganden stehen cis zueinander ($\delta(\text{PC}_3)$: 556 cm^{-1}).

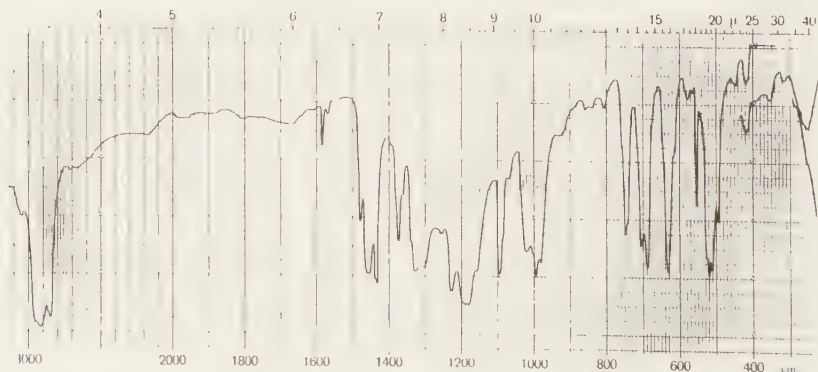
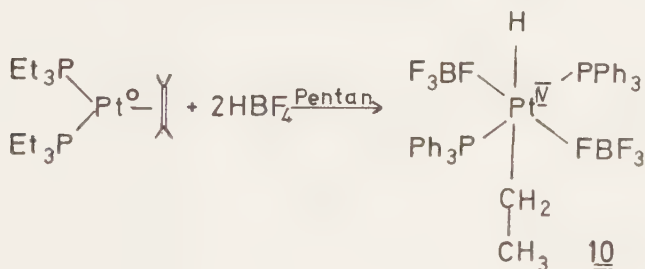


Abb.2: IR-Spektrum von 8 (in Nujol)

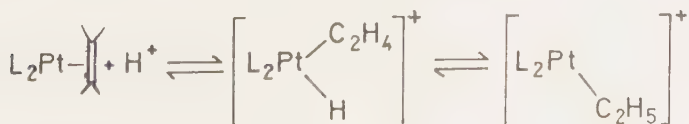
1.5.2. Synthese eines Alkyl-Hydrido-Platin(IV)-Komplexes

1.5.2.1. Darstellung

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit 2 Mol-Äquivalenten Tetrafluorborsäure-Etherat führt nicht zu einem Platin(IV)-Dihydrid, wie es bei der Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure entsteht, sondern unter Bildung einer σ -Platin-Kohlenstoff-Bindung zum Platin(IV)-Alkylhydrid 10:



Ein Reaktionsmechanismus für den elektrophilen Angriff von H^+ an das koordinierte Ethylen wurde von Whitesides vorgeschlagen, der Ethylen-Entwicklung bei der Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Säuren beobachtete (120). Unmittelbare Produkte einer Ethylen-Protonierung mit folgender σ -Kohlenstoff-Bindungs-Bildung sind unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Der mögliche Mechanismus (120)



hat große Ähnlichkeit mit dem Reaktionsverlauf der reversiblen Ethylen-Insertion in eine Pt-H-Bindung. Dieser Reaktionstyp ist eingehend untersucht worden (91,121). Eine verwandte Reaktion ist die Einwirkung von Säuren HX auf $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 - (\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})$, wobei der Acetylen-Ligand zu Ethylen reduziert wird und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})_2$ entsteht (45).

Die Alkyl-Pt^{IV}-Reihen $[\text{Pt}^{\text{IV}}_{\text{R}_m\text{L}_{6-m}}]^{m-4}$ ($m = 4-6$, $\text{R} = \text{CH}_3$) und $[\text{PtR}_n\text{L}_2\text{X}_{4-n}]$ ($n = 1-3$, $\text{R} = \text{CH}_3$) sind vollständig bekannt (122-127). Besonders stabil ist dabei die cis-Pt(CH₃)₃-Einheit (124). Auch Pt^{IV}-Mono- und-Diarylverbindungen sind synthetisiert worden (35,36,128). Die Darstellung der Organoplatin(IV)-Verbindungen erfolgt durch oxidative Addition von R-X oder X-X an die entsprechenden Pt^{II}-Verbindungen oder durch Reaktion von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3\text{X}]_4$ mit Liganden L. Platin(II)- und -(IV)-Ethylenverbindungen sind nur selten dargestellt worden (129-131). Methyl- oder Neopentyl-Komplexe sind wesentlich stabiler als Komplexe mit unverzweigten höheren Alkylen (132-134). Ursache ist die leichte Eliminierbarkeit des β-H-Atoms, die zur Abspaltung von Ethylen und Bildung einer Pt-H-Bindung führt (106,121). Aus in situ dargestelltem $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{J}$ wird Ethylen β-eliminiert (135); ähnlich verläuft die Abspaltung aus n-Butyl-Platin(II)-Verbindungen (136).

1.5.2.2. Struktur und Eigenschaften

10 ist ein hellgelbes, sehr hygroskopisches Pulver.

6a, das ja auch bei der reduktiven Eliminierung von HBF_4 aus 7 und beim Lösen von 5a in Aceton entsteht, läßt sich anhand seiner NMR-Daten leicht identifizieren ($\delta_{\text{Pt-H}}$: -22.18 ppm(t), $J(\text{PtH})$: 1383 Hz, $J(\text{PH})$: 12.2 Hz, $J(\text{PtP})$: 3003 Hz).

Die Absorptionen der Ethylgruppe von 11 sind nur in Raumtemperatur-Spektren zu beobachten, da dieser Komplex in Aceton bei tiefen Temperaturen schwerlöslich ist. Entsprechend wird das zugehörige Pseudotriplett im ^{31}P -NMR-Spektrum ($J(\text{PtP})$: 3359 Hz) bei tiefen Temperaturen sehr intensitätsschwach. Die hohe Kopplungskonstante resultiert aus den durch die Elektronenarmut von 11 verursachten kurzen Pt-P-Abständen (105).

Die Ethylprotonen koppeln mit dem ^{195}Pt -Kern. Die Signale der Methylengruppe sind durch die Bindung ans Platin um ca. 2 ppm, die der Methylprotonen um ca. 1 ppm zu hohem Feld verschoben. Die ^1H -NMR-Daten von 11 sind zusammen mit denen einer Vergleichsverbindung in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4: ^1H -NMR-Spektren von 11, 22 und von $\text{trans-Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)$, D

Verbdg.	$\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Pt})$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Pt})$ (ppm)	$^2J(\text{PtH})$ (Hz)	$^3J(\text{PtH})$ (Hz)	$J(\text{HH})$ (Hz)
<u>11a</u>)	0.02 (t)	1.25 (q)	86	75.4	7
<u>22 a</u>)	0.21 (t)	1.06 (q)	n.b.	60	7
<u>D</u> b)	0.21 (t)	0.98 (q)	84	73	8

a) in d^6 -Aceton, $\text{C}_3\text{D}_5\text{HO} = 2.04$ ppm als interner Standard

b) Lit. 121

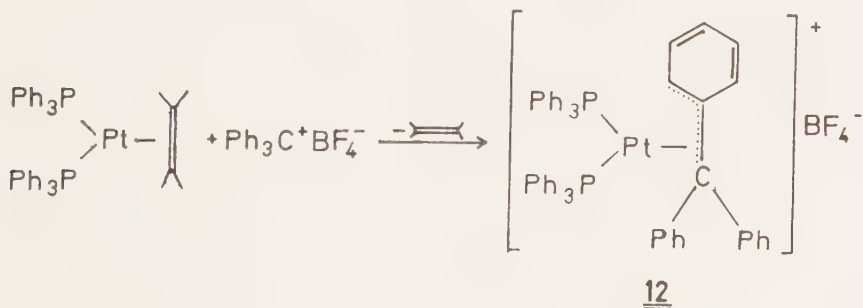
Die Absorptionen des freien Ethylens, die ebenfalls beim Lösen von 10 in d_6 -Aceton entstehen, werden bei 5.36 ppm beobachtet. Ein Versuch, 11 als Chlorokomplex durch Zugabe von LiCl abzufangen, scheiterte, da sofort Ethylen eliminiert wurde.

1.6. Umsetzung von $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ mit Triphenylmethyl-Tetrafluorborat

1.6.1. Darstellung eines kationischen Allylkomplexes

Die Oxidation von $Pd^0(PPh_3)_4$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$ führt zu dikationischem $[Pd^{II}(PPh_3)_4]^{2+}(BF_4^-)_2$ (59).

$Pt^0(PPh_3)_2(C_2H_4)$ eliminiert bei der homogenen Umsetzung mit Triphenylmethylsalz in Methylenchlorid Ethylen. Dabei wird das PtP_2 -Fragment durch Koordination des Drei-Elektronen-Donors Triphenylmethyl stabilisiert:



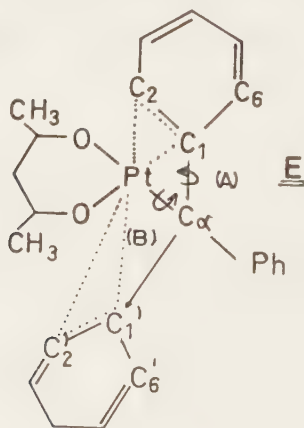
Die Reaktion ähnelt der Protonierung von $Pt^0(PR_3)_3$ -Verbindungen, wobei kationische Platin(II)-Hydride entstehen (43).

Bei 12 handelt es sich um einen kationischen Allyl-Komplex mit $\alpha,1,2-\eta^3$ -gebundenem Triphenylmethyl-Liganden.

Allyl-Komplexe des Nickels wurden 1966 von Wilke et al. gefunden (137). Allyl-Komplexe des Palladiums sind so stabil, daß sie leicht aus Komplexen mit substituierten Alkenen durch katalytische Einwirkung von Basen wie Na_2HPO_4 gewonnen werden können (138). Erste Allyl-Komplexe des Platins wurden 1971 von Shaw et al. synthetisiert (139).

Daß die Struktur solcher Moleküle in Lösung fluktuieren kann, wurde erstmals am Beispiel von $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Studien gezeigt (140).

E wurde in Lösung ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht (141 a,b) und mit der analogen Palladium-Verbindung verglichen:



Während die Pt-Verbindung bei Raumtemperatur Rotation um die $\text{C}_\alpha\text{-C}_1$ -Achse zeigt (Prozeß A), fluktuiert im Pd-Komplex zusätzlich die η^3 -Bindung zwischen zwei Phenylringen, wobei eine

Zwischenstufe mit einer σ -C _{α} -Pt-Bindung angenommen wird (141c) (Prozeß B). Die Rotation um die C _{α} -C₁-Achse tritt auch bei tiefen Temperaturenauf.

Die Phosphor-Kernresonanz-Spektren von $[(PCy_3)_2Pt(\eta^3-CH_2-CH-CH_2)]^+$ und von $[P(OCH_3)_3]_2Co(\eta^3-CH_2-CH-CH_2)$ lassen auf fluktuierendes Verhalten der Allyl-Liganden in beiden Komplexen bei Raumtemperatur schließen (142); die Phosphane erscheinen hier äquivalent (143). Durch Senken der Temperatur lassen sich diese dynamischen Prozesse einfrieren.

1.6.2. Struktur und Eigenschaften

12 ist eine gut kristallisierende, luftstabile, kräftig gelbfarbene Verbindung, die sich in polaren Solventien wie Aceton oder Methylenchlorid leicht löst.

Das Tetrafluorborat ist nicht an das Metall koordiniert ($\nu(^{11}B-F)$: 1050 cm^{-1}). Die Phosphan-Liganden sind auch bei Raumtemperatur in Lösung nicht äquivalent. Die ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplung von P_A beträgt 2976.6 Hz, die von P_B 5672.8 Hz. Der Triphenylmethyl-Ligand ist also starr an das Platin-Atom gebunden, die Phenylringe tauschen gemäß Prozeß B nicht aus. Dies dürfte sterische Gründe haben: Sowohl die Triphenylphosphan-Liganden als auch Triphenylmethyl beanspruchen sehr viel Raum.

Die für einen Platin(II)-Komplex extrem hohe Kopplungskonstante $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_B)$ kann durch sterische Effekte verursacht sein: Die quadratisch planare Anordnung um das Platin-Atom ist wahr-



Abb. 3: ^{31}P -NMR-Spektrum von 12

scheinlich durch den chelatartig gebundenen Allyl-Liganden stark verzerrt. In E beträgt der C_{α} -Pt- C_1 -Winkel 71° (14Ob). Da eine hohe Kopplungskonstante mit einer geringen Bindungslänge korreliert (105), muß der Pt- P_B -Abstand extrem kurz sein, vergleichbar etwa mit dem Pt-P-Abstand in $Pt(PR_3)_3$.

Ob Rotation um die C_{α} - C_1 -Achse (Prozeß A) auftritt, konnte nicht geklärt werden, da im ^{13}C -NMR-Spektrum die meisten Absorptionen des Trityl-Liganden von denen der Phenyle überlagert sind. Aufgrund des hohen trans-Einflusses der Phosphane und des geringen Platzbedarfes einer solchen Rotation ist sie jedoch wahrscheinlich.

1.7. Zur Stabilität der neutralen Platin(IV)-Hydride mit koordinierten Trifluormethansulfonat- oder Tetrafluorborat-Gruppen

Die Addition von HBF_4 und $HOSO_2CF_3$ an Platin(0)- und Platin(II)-Verbindungen führt nur bei heterogenen Reaktionsbedingungen zu Platin(IV)-Hydriden. Teilweise entstehen auch thermodynamisch instabile Platin(II)-Komplexe. In der Einführung wurden die Faktoren genannt, die hauptsächlich dafür verantwortlich sind, ob und in welcher Form reduktive Eliminierung auf eine oxidative Addition folgt. Sie sollen hier anhand der untersuchten Reaktionen diskutiert werden.

1) Die Elektronendichte am Metall

Die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Liganden bestimmen im

wesentlichen die Elektronendichte am Platin-Atom und haben damit großen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes der Reaktion $L_2Pt^{II}XY + HZ \rightleftharpoons L_2Pt^{IV}HXYZ$. Reduktive Eliminierung tritt umso leichter auf, je elektronenärmer das Metallzentrum ist (144).

Platin läßt sich in seiner formalen Oxidationsstufe + IV durch basische Neutral-Liganden stabilisieren. Hierfür eignen sich besonders N-Donoren wie Pyridin, Bipyridyl und Amine (35,36,145, 146). Phosphane, die für Platin(0) sehr gute Donoren sind, bilden mit Platin (IV) schwächere σ -Bindungen aus, da der Elektronenentzug eine Kontraktion der Elektronenhülle des Platinatoms bewirkt (105,147,148). Die bisher isolierten Platin(IV)-Komplexe enthalten deshalb häufig basischere Phosphane als das von uns meist verwendete PPh_3 (149)*. So ist z.B. $Pt(PPh_3)_2H_2Cl_2$ (150) im Gegensatz zu $Pt(PtEt_3)_2H_2Cl_2$ (41) nicht in Substanz dargestellt worden. $SO_3CF_3^-$ und BF_4^- gelten als sehr schwache Liganden speziell für die weichen Metalle der 2. und 3. Übergangsreihe. Platin in seiner Oxidationsstufe +IV darf jedoch eigentlich nicht mehr zu den weichen Metallen gezählt werden. Durch die Kontraktion der Elektronenhülle sollten umgekehrt wie bei den Pt-P-Bindungen die Überlappungsintegrale ($P'S(Pt)S(L)$) der Pt-O-bzw. der Pt-F-Bindungen in Komplexen dieser Anionen steigen und damit diese Bindungen in Platin(IV)-Komplexen stabiler sein als in Platin(II)-Komplexen. Dadurch sollten BF_4^- und $SO_3CF_3^-$, die in den von uns synthetisierten neutralen Platin(IV)-Hydriden 4, 7, 8 und 10 koordiniert sind, hier

*Siehe auch die bei den Hydridkomplexen 7, 8 und 10 zitierte Literatur: der am häufigsten verwendete Neutral-Ligand in Pt^{IV} -Hydriden und -Alkylen ist $PtEt_3$.

stärkere Donoren sein als in den Platin(II)-Verbindungen. Genauere Daten sind für diese Liganden unseres Wissens nicht verfügbar; ähnliche Ursachen dürfte jedoch die Beobachtung haben, daß sich die Länge der Pt-Cl-Bindung bei der Oxidation von Pt^{II} nach Pt^{IV} verringert (148).

2) Die Energien der zu spaltenden bzw. zu bildenden Bindungen und der Einfluß des Solvens

a) Thermodynamische Faktoren

Die Verwendung von HBF_4 und HOSO_2CF_3 im unpolaren Solvens ermöglicht die Isolierung von Platin(IV)-Komplexen wie 4, 7, 8 und 10, obwohl diese elektronenarm sind. Die Energie der H-X-Bindung in den beiden Säuren ist sehr gering; in Pentan spielt die Solvatationsenergie keine Rolle. Die reduktive Eliminierung von HBF_4 oder HOSO_2CF_3 ist somit thermodynamisch nicht günstig. In den Fällen, in denen HCl aus dem Platin-Komplex eliminiert werden kann, fanden wir dagegen meist Platin(II)-Produkte wie 1, 2 oder 5: Die Energie der Wasserstoff-Chlor-Bindung in HCl ist relativ hoch. Das Gleichgewicht wird durch die Flüchtigkeit dieser Säure zusätzlich zur Platin(II)-Seite hin verschoben.

b) Kinetische Faktoren

Im Falle der Verbindungen 4 erhielten wir Chloro-Hydrido-Pt(IV)-Komplexe, die entsprechend den obigen thermodynamischen Überlegungen nicht stabil sein sollten. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß Hydrid und Chlorid hier trans zueinander koordiniert sind. Dies ist ein Beispiel für kinetische Kontrolle der Reaktionsprodukte, weil in Platin(IV)-Komplexen nur cis-ständige Liganden intramolekular reduktiv eliminiert werden können (135,

151). Die Pt(IV)-Übergangsstufe der Reaktion von $\text{cis-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit HOSO_2CF_3 enthält dagegen in jedem Fall einen Chlorid-Liganden cis zum Hydrid, so daß HCl eliminiert wird und die Chlorotri-
 $\text{flat-Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe 2 entstehen.

Die Heterogenität bei der Durchführung aller genannten Reaktionen ist selbstverständlich Vorbedingung, um die genannten hochreaktiven Komplexe isolieren zu können. Der Umsatz von trans-Pt(PR_3)₂ Cl_2 mit HTF im Molverhältnis 1 : 1 führt zu den verbrückten Komplexen 3, (die auch bei Reaktionen mit Silbersalzen erhalten werden (72b)), da die trans-Verbindungen etwas Pentan-löslich sind. Die Umsetzung mit $\text{cis-Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$ muß bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, weil sich dieser Komplex ebenfalls in Pentan auflöst.

Ethyl-Platin(II)-Verbindungen sind stabiler gegenüber einer β -Eliminierung als Ethyl-Platin(IV)-Verbindungen. Letztere sind in Lösung nicht haltbar (135,151). Daß die einmal gebildete Ethylgruppe am Pt^{IV} in 10 unter unseren Synthesebedingungen nicht leicht Ethylen eliminiert, dürfte an den heterogenen Reaktionsbedingungen liegen: Im ersten Reaktionsschritt einer solchen Eliminierung wird durch Abspaltung eines Phosphan-Liganden eine Koordinationsstelle frei, die für den Eliminierungsschritt benötigt wird (152). Dies sollte bei heterogenen Reaktionsbedingungen bzw. im Festkörper erschwert sein.

2. Reaktionen der Hydrido-Platin(IV)- und kationoiden Platin(II)- Komplexe mit neutralen und anionischen Donormolekülen

Tetrafluorborat und Trifluormethansulfonat koordinieren nur schwach an weiche Übergangsmetalle wie Platin. Sie lassen sich deshalb leicht durch anionische oder neutrale Liganden verdrängen.

Die in Kap. 1 beschriebenen Verbindungen enthalten diese "guten" Abgangsgruppen und ermöglichen deshalb den Zugang zu neuen Verbindungsklassen.

a) Reaktionen der Platin(IV)-Hydride

Durch Substitution von BF_4^- oder SO_3CF_3^- durch neutrale Donormoleküle sollte versucht werden, Vertreter der bisher nicht bekannten kationischen Platin(IV)-Hydride darzustellen. Schon die von uns isolierten neutralen Pt^{IV} -Hydride sind nur in Festsubstanz stabil. Kationische Komplexe sollten daher erwartungsgemäß gegen Reduktion noch labiler sein.

Die Reaktionsbedingungen, unter denen sich kationische Pt^{IV} -Hydride isolieren lassen, wurden anhand von Umsetzungen mit Acetonitril, Pyridin, Phosphanen und 1,5-Cyclooctadien untersucht.

b) Reaktionen der kationoiden Platin(II)-Komplexe

Die Pt^{II} -Verbindungen mit koordiniertem BF_4 bzw. SO_3CF_3 lassen sich zur Synthese einer Vielzahl neuer Verbindungen nutzen. Während Systeme wie z.B. $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{H}(\text{Hal}) + \text{AgClO}_4/\text{AgPF}_6 + \text{L}$ in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Aceton oder Methanol

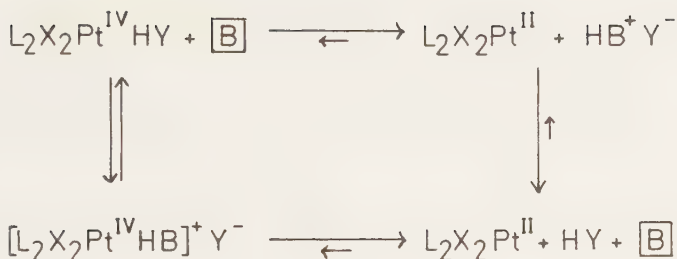
homogen reagieren (91,153,154), lassen sich unsere Systeme mit geeigneter Liganden in Wasser oder Pentan bzw. Diethylether heterogen umsetzen. Dadurch wird vermieden, daß Teilchen wie $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{H}]^+$ oder $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{Hal})]^+$ als Nukleophile im Reaktionsgemisch mit den angebotenen Liganden konkurrieren und dimere Metallkomplexe entstehen.

Als Beispiele untersuchten wir Reaktionen mit Pseudohalogeniden, Ethylen, Quadratrat und Aminosäureanionen.

2.1. Umsetzungen der Platin(IV)-Hydride mit Neutralverbindungen

Die Platin(IV)-Hydride 4a, b, 7, 8 und 10 sind in Lösung oder in Suspension (ausgenommen mit Pentan) auch bei tiefen Temperaturen nicht stabil, sondern eliminieren reduktiv Säure oder Wasserstoff. Substitution des koordinierten BF_4^- oder SO_3CF_3^- durch neutrale Donormoleküle sollte ihre thermodynamische und kinetische Labilität noch verstärken, da sich die Elektronendichte am Metall der positiven Ladung wegen verringert.

Versuche, Substitutionsreaktionen in Pentan durchzuführen, scheiterten. Der Zusatz einer auch nur schwachen Base führt auch in geringer Konzentration zu reduktiver Eliminierung. Hierbei wirkt die zugesetzte Base (B) wahrscheinlich katalytisch:



Kationische Pt^{IV} -Hydride sind auf diese Weise nicht zugänglich, wohl aber Pt^{II} -Derivate.

Nukleophile Substitution an Pt^{IV} -Hydriden läßt sich nur erfolgreich durchführen, wenn die Donormoleküle gasförmig mit der festen Metallverbindung reagieren.

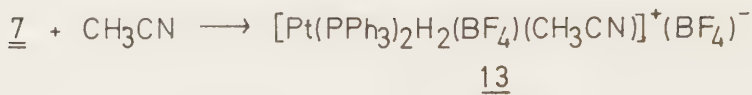
Voraussetzung für die Isolierung charakterisierbarer Verbindungen ist dabei, daß die Reaktionen quantitativ verlaufen, denn es besteht keine Möglichkeit, Substanzgemische zu trennen. Jeder Versuch der Reinigung außer Rühren in Pentan führt zur Zersetzung der hochempfindlichen Produkte.

2.1.1. Umsetzung von 7 mit Acetonitril

2.1.1.1. Darstellung eines kationischen Dihydrido-Tetrafluorborato-Platin(IV)-Komplexes, 13

Um kationische Platin(IV)-Dihydride zu erhalten, setzten wir Donormoleküle gasförmig mit den Platin(IV)-Hydriden 7, 8 und 10 um. 7 reagiert mit stöchiometrischen Mengen gasförmigen Acetonitrils zu einem schmutzig weißen Feststoff, der sich durch

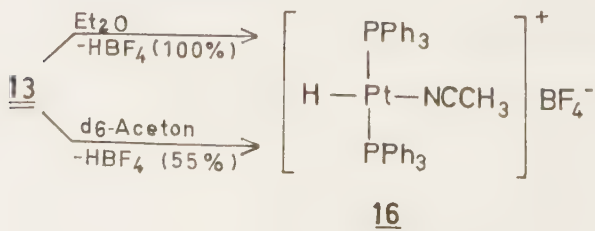
Ausrühren in Pentan von -20°C in das farblose, feinkristalline 13 umwandelt:



Überschüsse von Acetonitril bewirken Zersetzungsreaktionen unter reduktiver Eliminierung. Ein Platin(IV)-Dikation wird nicht gebildet.

2.1.1.2. Struktur und Eigenschaften

Die Absorptionen der $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingungen bei 2250 und 2230 (sh) cm^{-1} und die der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen im IR-Spektrum sind äußerst schwach. Die letzteren sind gegenüber freiem Acetonitril hypsochrom verschoben und erscheinen bei 2295 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} sh . Das Muster des $\nu(^{11}\text{B-F})$ -Bereichs ist sehr kompliziert, es enthält Banden des koordinierten wie auch des unkoordinierten Tetrafluorborats (Tab. 7). Eine Absorption bei 547 cm^{-1} ist wahrscheinlich der $\delta(\text{PC}_3)$ -Bande zuzuordnen, die bei Spektren cis-konfigurierter Bis(Triphenylphosphan)-Komplexe erscheint. 13 ist in Pentan-Suspension stabil. Beim Rühren in Diethylether wird es wie auch beim Lösen in d_6 -Aceton bei Raumtemperatur sofort zu Platin(II) reduziert



Das kationische Dihydrid $\underline{13}$ ist noch elektronenärmer als die Neutralverbindung $\underline{7}$, daher erfolgt die Reduktion durch Eliminierung von Säure oder Wasserstoff außerordentlich rasch.

Während die Abspaltung von HBF_4 in Diethylether quantitativ verläuft (gemessen durch titrimetrische Bestimmung der Säure aus dem Lösungsmittel), zeigt das Protonen-NMR-Spektrum in d_6 -Aceton nur ca. 55 % $\underline{16a}$ und ebensoviel Säureprotonen. Weitere hydridhaltige Platinverbindungen konnten nicht gefunden werden. Wir nehmen deshalb an, daß in d_6 -Aceton neben HBF_4 molekularer Wasserstoff eliminiert wird, da eine doppelte Eliminierung von Säure zu Pt^0 hier nicht möglich ist.

$\underline{16a}$ läßt sich anhand seines IR-Spektrums und seines ^1H -NMR-Spektrums in Aceton identifizieren. Die Daten sind mit denen des bekannten $[\text{Pt}(\text{PBz}_3)_2\text{H}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{BPh}_4^-$ (98) in Tab. 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Charakteristische IR- und ^1H -NMR-Daten von $\underline{16a}$ und von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PBz}_3)_2\text{H}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{BPh}_4^-$, $\underline{F}$

Verbdg.	$\nu(\text{Pt-H})^{\text{a)}$ (cm^{-1})	$\delta^1\text{H}(\text{Pt-H})$ (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{Pt-NCCH}_3)$ (ppm)	$J(\text{PtH})$ (Hz)	$J(\text{PH})$ (Hz)
$\underline{16a}$	2250	-16.52 ^{b)}	1.79 ^{b)}	1145.7	11.5
$\underline{F}$ (98)	2274	-18.24 ^{c)}		1147	12.0
CH_3CN			1.97		

a) in Nujol b) in d_6 -Aceton, $\text{C}_3\text{D}_5\text{HO} = 2.04$ ppm als ext. Standard

c) in CH_2Cl_2

2.1.2. Umsetzungen von 8 und 9 mit Acetonitril und Pyridin

2.1.2.1. Darstellung kationischer Dihydrido-Trifluormethansulfonato-Platin(IV)-Komplexe

Festkörper-Reaktionen von 8 mit gasförmigem Acetonitril oder Pyridin führen zu den kationischen Platin(IV)-Dihydriden 14 und 15 (Schema 2). Überschüsse des Liganden stören hierbei nicht. Das dunkelgelbe 14 und das farblose 15 fallen analysenrein an, wenn nach Beendigung der Reaktion der Gasraum evakuiert und mit Schutzgas belüftet wird.

2.1.2.2. Darstellung eines Acetonitril-Trifluormethansulfonato-Platin(II)-Kations

Die Reaktion des Bis(trifluormethansulfonato)-Platin(II)-Komplexes 9 mit stöchiometrischen Mengen gasförmigen Acetonitrils führt zu dem leuchtend gelben kationischen 17 (Schema 2).

2.1.2.3. IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 14 erscheinen sehr schwache $\nu(\text{Pt-H})$ -Absorptionen bei 2170 cm^{-1} und 2230 cm^{-1} , die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung absorbiert ebenfalls sehr schwach bei 2290 cm^{-1} und 3010 cm^{-1} . Freies CH_3CN absorbiert dagegen bei 2250 und 2290 cm^{-1} . Die Absorptionen können durch Fermi-Kopplung (153,155) verschoben sein,

wenn im Molekül Hydrid trans zur Acetonitrilgruppe koordiniert.

Das IR-Spektrum von 15 zeigt nur eine $\nu(\text{Pt-H})$ -Absorption bei 2195 cm^{-1} . Die $\nu(\text{CN})$ -Bande des koordinierten Pyridin ist gegenüber der der freien Base hypsochrom verschoben und erscheint bei 1605 cm^{-1} . Im $\nu(\text{SO})$ - und $\nu(\text{CF})$ -Bereich beider Verbindungen lassen sich Banden des koordinierten und des unkoordinierten Trifluormethansulfonats erkennen. (14: $1300, 1220, 1185\text{ cm}^{-1}$ (koord. OSO_2CF_3), $1260, 1150\text{ cm}^{-1}$ (unkoord. SO_3CF_3); 15: $1340, 1325, 1220, 1190, 1175\text{ cm}^{-1}$ (koord. OSO_2CF_3), $1265, 1255(\text{sh}), 1155\text{ cm}^{-1}$ (unkoord. SO_3CF_3)).

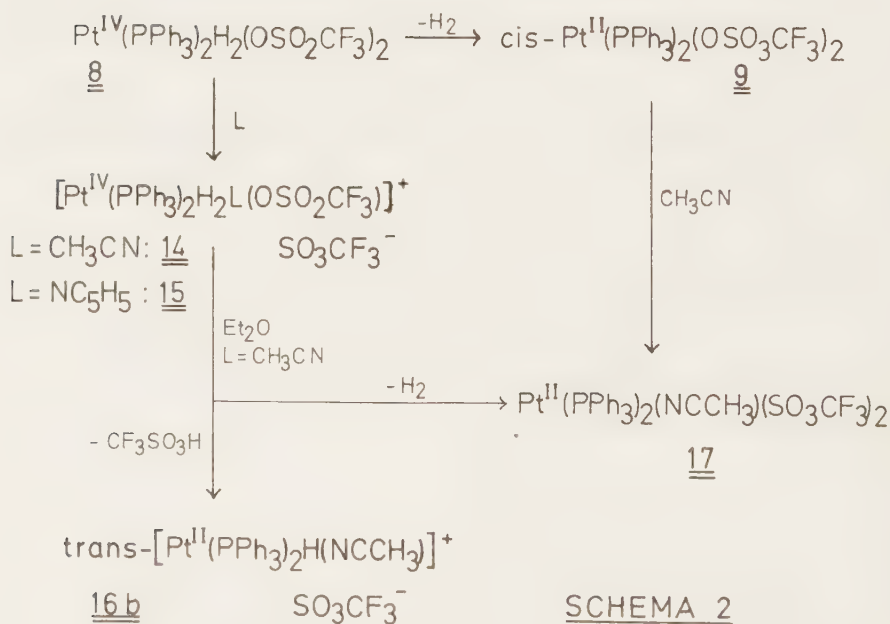
Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei 2300 cm^{-1} (2310 cm^{-1} , sh) im aus 9 gebildeten Pt^{II} -Acetonitril-Komplex 17 absorbiert wesentlich stärker als die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen der Pt^{IV} -Komplexe. An $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingungen von Hydridkomplexen läßt sich die gleiche Beobachtung machen (s. S. 17). Unkoordiniertes und koordiniertes SO_3CF_3 liegen nebeneinander vor. Die Absorption bei 550 cm^{-1} kann der vierten $\delta(\text{PC}_3)$ -Bande zugeordnet werden, die nur bei cis-ständigen Phosphanen auftritt (63).

2.1.2.4. Reduktion von 14

Beim Rühren in Diethylether wird aus 14 HBF_4 (Umsatz: 55%) abgespalten, die titrimetrisch aus der Lösung bestimmt werden kann. Das dabei entstehende 16b besitzt wie 16a trans-Struktur, wie sich durch Vergleich der $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingung bei 2260 cm^{-1}

mit der von 16a (2250 cm^{-1}) zeigen läßt. Die Absorption des trans H-Pt-P-Fragments wird in $[\text{PtH}(\text{PCy}_3)_3]^+$ dagegen bei 2156 cm^{-1} beobachtet (98).

Als weiteres Zersetzungsprodukt von 14 entsteht durch H_2 -Eliminierung 17.



SCHEMA 2

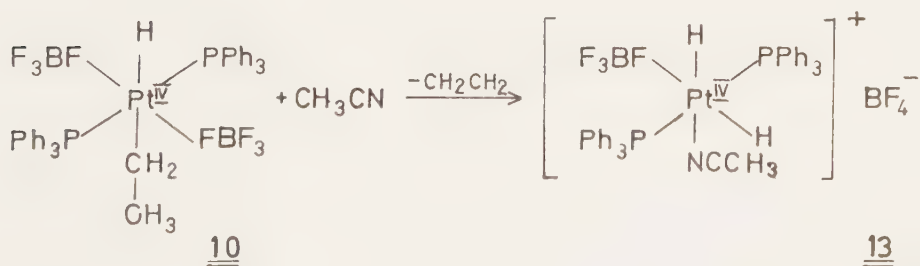
2.1.3. Umsetzungen von 10 mit Neutralverbindungen

Metallkoordinierte Alkylgruppen spalten leicht Ethylen ab (135). Die Umsetzungen von 10 mit neutralen Donormolekülen können sowohl zu Dihydrido- als auch zu Alkyl-Hydrido-Kationen führen, sofern sich reduktive Eliminierung vermeiden läßt.

2.1.3.1. Umsetzung mit Acetonitril

2.1.3.1.1. Darstellung von 13

Läßt man auf festes 10 gasförmiges Acetonitril einwirken, so beginnt das feine hellgelbe Pulver unter Ölbildung zu schäumen. Innerhalb von einer Stunde ist die Reaktion beendet und nach Waschen mit Pentan fällt 13 als blaßgelbes Pulver an:



Überschüsse von Acetonitril führen, genauso wie bei der Darstellung von 13 aus 7, zu Zersetzungsreaktionen.

Das bei der Reaktion entstehende Ethylen kann aufgefangen und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

2.1.3.1.2. Struktur und Eigenschaften

Infolge der Ethylen-Eliminierung ist aus 10 ein kationischer Dihydridkomplex entstanden. Wenn die Substitution unter Erhaltung der sterischen Anordnung abliefе, müßten die extrem tiefen $\nu(\text{Pt-H})$ -Frequenzen der trans-H-Pt-H-Einheit (98,108,109) im IR beobachtet werden. Bei Koordination von Phosphan-Liganden in trans-Position sollten dagegen $\nu(\text{Pt-H})$ -Banden im Bereich von $2150 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ auftreten (98). Es konnte gezeigt werden, daß die Frequenzen solcher Schwingungen unabhängig von der formalen Ladung am Metall sind (112). Es treten jedoch 2 Absorptionen bei 2300 cm^{-1} (vw) und bei 2255 cm^{-1} (w) auf. Der $\nu(^{11}\text{B-F})$ -Bereich enthält Absorptionen des koordinierten und des unkoordinierten Tetrafluorborats (Tab. 7). Im Bereich der vierten $\delta(\text{PC}_3)$ -Bande um 550 cm^{-1} , die bei Komplexen mit cis-ständigen PPh_3 -Gruppen auftritt, kann keine Absorption beobachtet werden. Die Substitution von Tetrafluorborat durch Acetonitril und die B-Eliminierung werden also offensichtlich von einer trans-cis-Isomerisierung der Hydrid-Liganden begleitet, wobei die trans-Anordnung der Phosphane erhalten bleibt. Diese Isomerisierung

könnte durch den sog. antisymbiotischen Effekt (156) begünstigt werden. Dieser Effekt läßt sich im Sinne der Hart/Weich-Theorie dadurch erklären, daß gute („weiche“) Donoren die Koordination schwacher („harter“) Liganden in trans-Position erleichtern, wogegen 2 gute Donoren sich in trans-Stellung gegenseitig destabilisieren.

Die cis(H-H)-cis(X,Y)-trans(L,L')-Anordnung wird bei fast allen in der Literatur beschriebenen neutralen Dihydriden beobachtet (41,60,61,96).

Bei der Umsetzung des Platin(IV)-Dihydrids 7 mit Acetonitril entsteht ebenfalls 13 (s.S.51). Beide Verbindungen zeigen daselbe Reduktionsverhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von 13 in Aceton/ d_6 -Aceton wird die Bildung des kationischen Pt^{II} -Hydrido-Acetonitril-Komplexes 16a beobachtet [16a: $J(\text{PtP})$ 2901 Hz; zum Vergleich: $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PBz}_3)_2\text{H}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$: $J(\text{PtP})$ 2916 Hz) (98) .

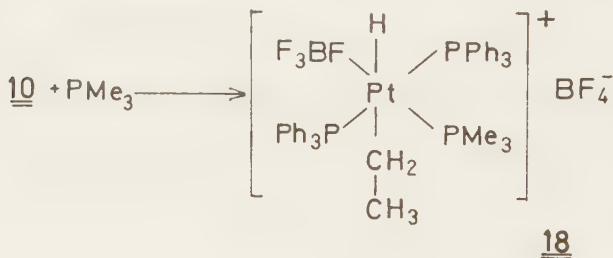
2.1.3.2. Umsetzungen mit Trimethylphosphan

Trimethylphosphan bietet sich als Reagens für Substitutionsreaktionen mit labilen Pt^{IV} -Hydriden besonders an, da die Nukleophilie dieses Phosphans aufgrund sterischer oder anderer Faktoren höher als erwartet ist, während seine Basizität im erwarteten Bereich liegt (157). Es eignet sich wegen seiner hohen Flüchtigkeit gut für Festkörper-Gas-Reaktionen. Ein bequemes

Arbeiten mit stöchiometrischen Mengen erlaubt die Methode von Rosenbaum et al. (158), nach der das Phosphan aus $(PMe_3)AgJ$ durch Erhitzen freigesetzt wird.

2.1.3.2.1. Darstellung eines Alkyl-Hydrido-Trisphosphan-Platin(IV)-Kations

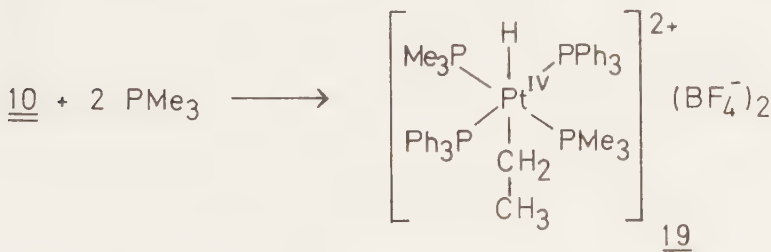
10 setzt sich mit gasförmigem PMe_3 , das im Molverhältnis 1 : 1 angeboten wird, bei 0°C innerhalb von 18 Stunden zum hellgelben, sehr hygroskopischen 18 um:



Die $\nu(Pt-H)$ -Schwingung im IR-Spektrum von 18 ist mit 2170 cm^{-1} gegenüber 10 fast unverändert geblieben. Hydrid- und Alkyl-Ligand haben also ihre trans-Position zueinander behalten. Im $\nu(B-F)$ -Bereich absorbieren Schwingungen des koordinierten und des unkoordinierten Tetrafluorborats (Tab. 7).

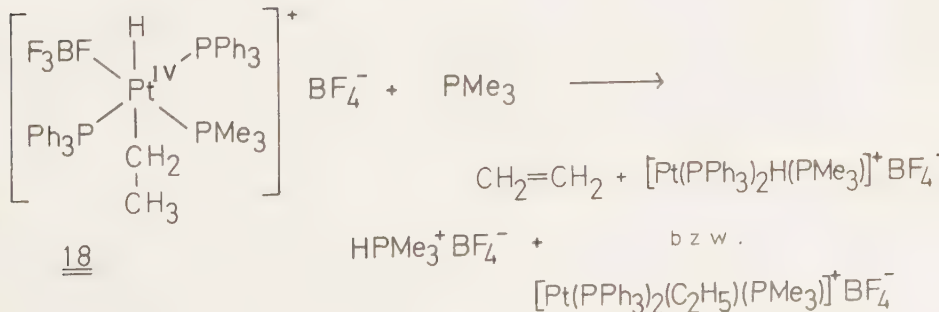
2.1.3.2.2. Darstellung eines Alkyl-Hydrido-Tetrakis(phosphan)-Platin(IV)-Dikations

Die Umsetzung von 10 mit 2 Mol-Äquivalenten von gasförmigem PMe_3 , freigesetzt aus $(\text{PMe}_3)\text{AgJ}$, führt bei 0°C innerhalb von 24 Stunden zu dem gelben Dikation 19:



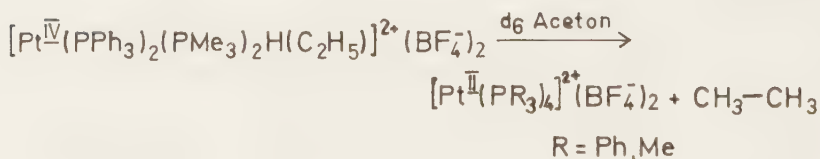
2.1.3.2.3. Struktur und Eigenschaften

Die $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingung von 19 absorbiert im IR-Spektrum bei 2160 cm^{-1} , das Hydrid koordiniert also wie in 10 und 18 trans zur Ethylgruppe. Die BF_4^- -Ionen liegen unkoordiniert vor ($\nu(^{11}\text{B-F})$: 1050 cm^{-1}) (Tab. 7). Seine vergleichsweise hohe Nukleophile dürfte dafür verantwortlich sein, daß PMe_3 hier nicht als Base wirkt und deshalb Hydrid aus 18 nicht abstrahiert. Bei einer solchen Reaktion würde Phosphoniumtetrafluorborat neben Platin(II)-Derivaten entstehen:



Es läßt sich nachweisen, daß diese Reaktion keine Rolle spielt, da der Anteil an $[\text{HPMe}_3]^+$, ^1H -NMR-spektroskopisch gemessen, unter 3 Mol% liegt (gef.: $\delta(\underline{\text{H}}-\text{P})$ 2.00 ppm(d), $J(\text{PH})$ 14.1 Hz, Lit. (159): $\delta(\underline{\text{H}}-\text{P})$ 2.3 ppm(d), $J(\text{PH})$ 15.7 Hz). Im IR-Spektrum fehlt die $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Absorption von $[\text{HPMe}_3]^+$, die bei 2470 cm^{-1} auftreten sollte.

19 läßt sich NMR-spektroskopisch selbstverständlich nicht direkt beobachten. Auflösen in Aceton führt zu reduzierten Produkten. Die Protonenabsorptionen der koordinierten PMe_3 -Gruppen erscheinen als komplexes Multiplett bei 1.35 ppm. Freies Ethylen absorbiert schwach bei 5.36 ppm, bezogen auf 2 PPh_3 werden ca. 10 Mol% gefunden. Da weitere Ethylgruppen nicht beobachtet werden können, dürfte die Hauptreaktion beim Auflösen die Eliminierung von Ethan sein:



Durch Austausch der Phosphane können verschiedene Isomere von $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_4]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) gebildet werden. Kationen des Typs $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_4]^{2+}$ sind bekannt (160). Es überrascht deshalb nicht, daß die Protonen- und Phosphor-NMR-Spektren sehr kompliziert sind. Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten Absorptionen von freien Phosphanen

(PMe₃ oder PPh₃) auch bei -60°C nicht auf. Die beobachteten Multipletts absorbieren mit Schwerpunkten bei ca. 28 ppm und ca. 16 ppm.

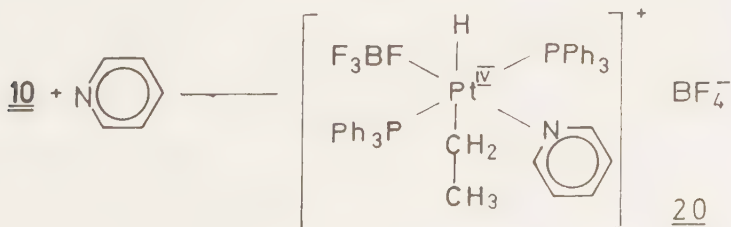
Eine reduktive Eliminierung von Ethan aus 19 ist plausibel, da in Lösung leicht Phosphan reversibel abdissoziiert; Hydrid und Ethyl können somit in die zur Eliminierung erforderliche cis-Position gelangen.

Größere Überschüsse von gasförmigem PMe₃ deprotonieren 18 bzw. 19. Diese Basenreaktion führt zu farblosen Platin(II)-Derivaten. Als Hauptprodukt entsteht ein Hydrido-Trisphosphan-Platin(II)-Kation [$\nu(\text{Pt-H})$ 2090 cm⁻¹, $\delta(\text{HPT})$ - 11.2 ppm, $\delta(\text{CH}_3\text{P}_{\text{koordin.}})$ 1.43 ppm(d), J(PH) 13.2 Hz. Zum Vergleich: $\delta(\text{CH}_3\text{P}_{\text{unkoord.}})$ 1.76 ppm(d), J(PH) 2.2 Hz (159)].

2.1.3.3. Umsetzungen mit Pyridin

2.1.3.3.1. Darstellung eines Alkyl-Hydrido-Pyridin-Platin(IV)-Kations

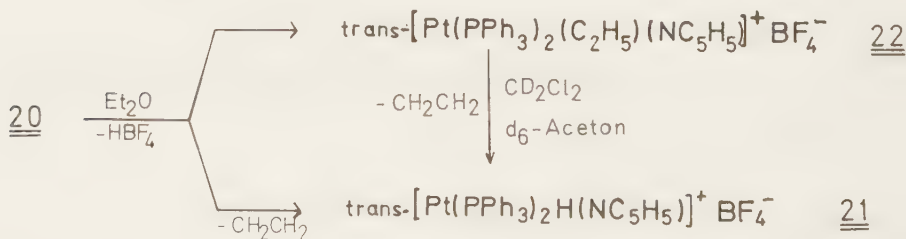
Läßt man 10 für ca. 3 Stunden bei 0°C unter einer Pyridin-Argon-Atmosphäre stehen, so erhält man den kationischen Pyridin-Platin(IV)-Komplex 20:



2.1.3.3.2. Struktur und Eigenschaften

Das hellgelbe, hygroskopische 20 zeigt im IR-Spektrum eine $\nu(\text{Pt-H})$ -Absorption bei 2165 cm^{-1} (Tab. 4) und $\nu(\text{B-F})$ -Schwingungen sowohl von freiem als auch von koordiniertem Tetrafluorborat (Tab. 7). Die $\nu(\text{CN})$ -Absorption, die in freiem Pyridin bei 1575 und 1595 cm^{-1} erscheint, ist hypsochrom auf 1605 cm^{-1} verschoben. Aufgrund der ähnlichen IR-Daten halten wir 20 für gleich konfiguriert wie 10 und 18: Der Hydrid-Ligand ist trans zur Alkylgruppe koordiniert; die Phosphane bleiben ebenfalls trans zueinander gebunden.

Die Hydrido- Pt^{IV} -Monokationen 13 - 15, 18 und 19 werden durch Rühren in Ether reduziert. Auch 20 eliminiert in Diethylether reduktiv Säure, wobei 21 und 22 entstehen:



21 wurde IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert. Die $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingung bei 2230 cm^{-1} , die chemische Verschiebung des Hydrids und seine ^{195}Pt -Kopplung sind typisch für einen Komplex mit N-koordiniertem Liganden in trans-Position zum Hydrid (98) (s. Tab. 6). Die Phosphor-Atome erscheinen im ^{31}P -NMR-Spektrum äquivalent; die Phosphane müssen in trans-

Position gebunden sein ($J(\text{PtP})$: 2967 Hz in Aceton/ d_6 -Aceton).

FrISCHE LÖSUNGEN von 20, das in Diethylether gerührt wurde, enthalten neben 21 auch 22, dessen $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Pt}$ -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für eine an Platin koordinierte Ethylgruppe typischen Absorptionen zeigt. Die entsprechenden Daten sind mit denen von 10 und $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PBz}_3)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+(\text{NO}_3)^-$ (100) in Tabelle 4 angegeben. Durch β -Eliminierung von Ethylen entsteht aus 22 in d_6 -Aceton oder CD_2Cl_2 innerhalb von 1/2 h quantitativ 21.

Die BF_4^- -Gruppen liegen in 21 und 22 unkoordiniert vor: Die IR-Spektren zeigen die F_2 -Bande des BF_4^- -Ions bei 1050 cm^{-1} .

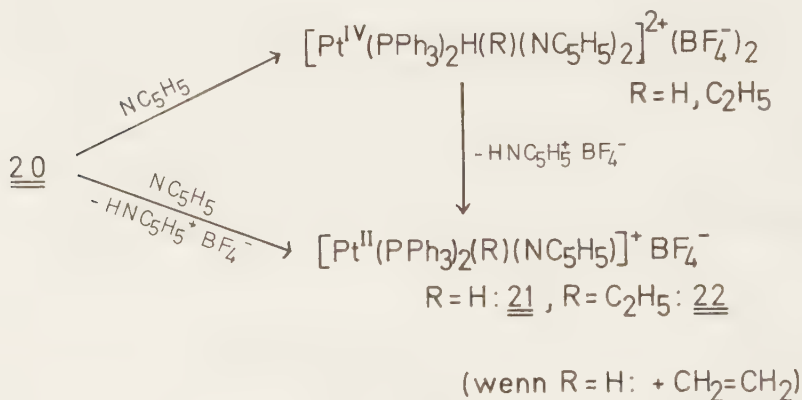
Tabelle 6: Charakteristische IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 21 und von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PBz}_3)_2\text{H}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+\text{BPh}_4^-$, G

Verbindung	$\nu(\text{Pt-H})^{\text{a)}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CN})^{\text{a)}$ (cm^{-1})	$\delta(\text{Pt-H})$ (ppm)	$J(\text{PtH})$ (Hz)	$^2J(\text{PH})$ (Hz)
<u>21</u>	2230	1603	$-17.01^{\text{b)}$	1008	12.4
<u>G</u> ⁹⁸⁾	2290		$-18.89^{\text{c)}$	1022	14.0
NC_5H_5		1575 1595			

a) in Nujol b) in d_6 -Aceton, $\text{C}_3\text{D}_5\text{HO} = 2.04\text{ ppm}$ als interner Standard,

c) in CD_2Cl_2

Bei längeren Reaktionszeiten von 10 mit gasförmigem Pyridin bei 0°C reagiert das entstandene 20 mit weiterem Pyridin. Anders als der dikationische Tetrakisphosphan-Platin(IV)-Komplex 19 läßt sich jedoch ein dikationischer Dipyridinkomplex nicht in Substanz fassen, da Pyridin gleichzeitig als Base die reduktive Eliminierung von HBF_4 bewirkt:



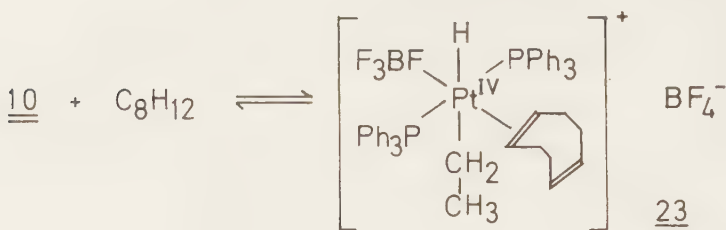
Wir vermuten, daß 21 und 22 zumindest teilweise über dikationische Hydrido-Dipyridin-Platin(IV)-Komplexe gebildet werden. Hinweise darauf liefert die Beobachtung, daß die Bildung von Pyridinium-Tetrafluorborat bei der Reaktion von 20 mit gasförmigem Pyridin zunächst nicht vollständig verläuft.

Tabelle 7: Charakteristische IR-Absorptionen von all-trans-[Pt(PPh₃)₂H(C₂H₅)-(L)(L')] ⁺ⁿ(BF₄)_n (n=0-2) (cm⁻¹, in NuJol)

Nr.	L	L'	ν(Pt-H)	δ(PtH)	ν(¹¹ B-F) (F ₂ : 1050 in NaBF ₄)
<u>10</u>	BF ₄	BF ₄	2165 (w)	832 (w)	1128 (A ₁) 899 (E)
<u>18</u>	PMe ₃	BF ₄	2165 (w)	833 (w)	1130 1050 (F ₂) 900 1095 (?)
<u>19</u>	PMe ₃	PMe ₃	2160 (vw)	832 (vw)	1050
<u>20</u>	NC ₅ H ₅	BF ₄	2165 (m)	832 (m)	1125 1048 900 1095 (?)
<u>23</u>	C ₈ H ₁₂	BF ₄	2165 (w)	832 (m)	1125 1050 895

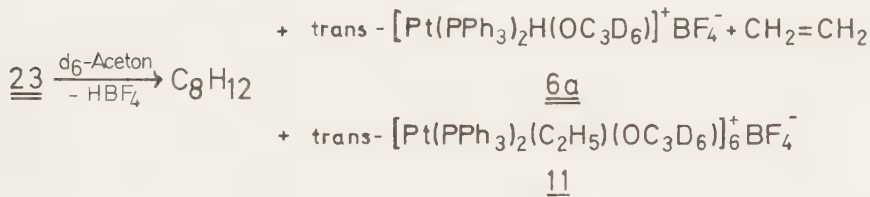
2.1.3.4. Umsetzung mit Cyclooctadien: Darstellung eines Hydrido-Alkyl-Alken-Platin(IV)-Kations

10 reagiert langsam mit gasförmigem Cyclooctadien. Die Reaktion ist reversibel. Nach 3 Tagen unter einer Argon/COD-Atmosphäre erhält man das gelbe, hygroskopische und stark nach COD riechende 23:



Im Infrarotbereich absorbiert 23 bei 2170 cm^{-1} ($\nu(\text{Pt-H})$, (Tab. 7)), es lassen sich ferner die $\nu(\text{B-F})$ -Banden des gebundenen und des freien Tetrafluorborats beobachten (Tab. 7). Da 23 koordiniertes Tetrafluorborat enthält, kann keine doppelte Koordination des Cyclooctadiens vorliegen. Da COD zu Chelatbindungen neigt, ist es wahrscheinlich, daß der BF_4 -Ligand trans zu COD gebunden vorliegt. Dies legt nahe, daß 23 wie 18 und 20 konfiguriert ist und ist auch ein weiterer Hinweis auf die all-trans-Struktur von 10.

Cyclooctadien ist in 23 nur sehr schwach gebunden. Wird der Komplex in Aceton gelöst, entstehen die Aceton-Komplexe 6a und 11 neben freiem COD:



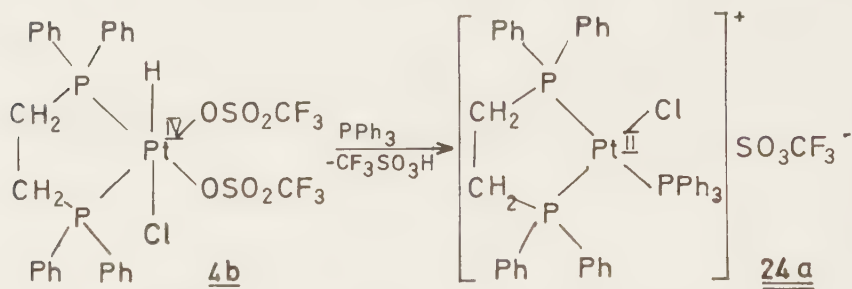
Die Produkte dieser Umsetzung lassen sich NMR-spektroskopisch identifizieren. Folgende Daten wurden gefunden: 6a: $\delta(\text{Pt-H}) = -22.33$ ppm, $J(\text{PtH}) = 1396$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 12.6$ Hz. 11: $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Pt}) = 0.13$ ppm(t), $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Pt}) = 1.20$ ppm, $^3J(\text{PH}) = 60$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz. COD: $\delta = 2.5$ ppm (m,br). 3.7 (?) ppm (m,br).

2.1.4. Umsetzungen von 4 in Suspension oder Lösung

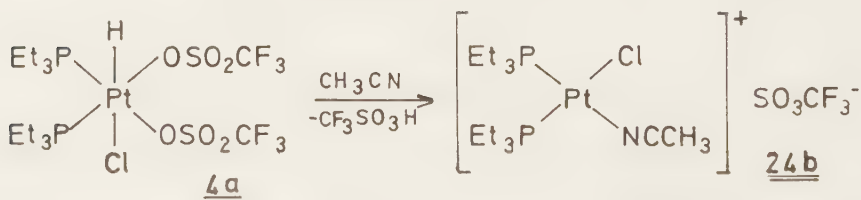
2.1.4.1. Darstellung kationischer Chloro-Phosphan-Platin(II)-Komplexe

Die Umsetzung der Chlorid-haltigen Platin(IV)-Hydride 4a und b mit basischen Reagentien führt in Pentan zu Platin(II)-Derivaten. Auf diesem Wege erhält man auch Substitutionsprodukte von $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$, 2d, das wir durch direkte Addition von Trifluormethansulfonsäure an $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}_2$ nicht darstellen konnten,

da es im Gemisch mit $\text{Pt}(\text{DPE})(\text{H})\text{Cl}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ entsteht. Die Umsetzung von 4b mit Triphenylphosphan führt in Pentan/Ether quantitativ zum kationischen Trisphosphan-Chloro- Pt^{II} -Komplex 24a:

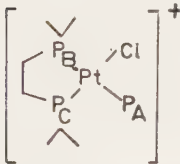
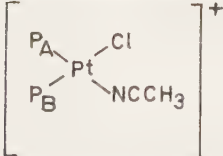


Beim Lösen von 4a in Acetonitril tritt erwartungsgemäß ebenfalls Reduktion auf; es entsteht der kationische Acetonitrilkomplex 24b:



Trisphosphankomplexe des Typs 24a lassen sich auch nach der Silbersalzmethode in Methylenchlorid darstellen (77). Kationische Chloro-Verbindungen mit weniger nukleophilen Liganden wie Acetonitril sind auf diese Weise jedoch nicht zugänglich, es entstehen stattdessen zweikernige Komplexe $[\text{M}_2(\text{PR}_3)_4(\mu\text{Cl})_2]^{2+} \text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Die Autoren vermuten, daß bei dieser Reaktion die Einheit $[\text{MP}_2\text{Cl}]^+$ mit dem angebotenen Donormolekül konkurriert (77).

Tabelle 8: ^{31}P -NMR-Daten von 24a und 24b

Verbindung	Nr.	δ (ppm) ^{c)}	J (Hz)	J (Hz)
	<u>24a</u> ^{a)}	P _A 27.42	(PtP _A) 2399	(P _A P _B) 389.9
		P _B 60.51	(PtP _B) 2430	(P _B P _C) 6.0
		P _C 51.60	(PtP _C) 3504	(P _C P _A) 15.8
	<u>24b</u> ^{b)}	P _A 11.34	(PtP _A) 3577	(P _A P _B) 20.0
		P _B 15.78	(PtP _B) 3312	

a) in Aceton/ d_6 -Aceton b) in Acetonitril/ d_3 -Acetonitril

c) rel. zu ext. 80 % H_3PO_4 in CDCl_3

2.1.4.2. Struktur und Eigenschaften

Die $\nu(\text{Pt-Cl})$ -Schwingung von 24a erscheint im IR-Spektrum bei 312 cm^{-1} , die Schulter bei 309 cm^{-1} läßt sich der Schwingung des ^{37}Cl -Isotops zuordnen. A₁- und E-Bande der $\nu(\text{SO})$ -Schwingungen werden entsprechend der C_{3v}-Symmetrie des unkoordinierten Trifluormethansulfonats bei 1270 und 1028 cm^{-1} gefunden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von 24a in Aceton/ d_6 -Aceton besteht erwartungsgemäß aus 12 Linien mit je zwei ^{195}Pt -Satelliten, da die Phosphoratome nicht äquivalent sind. Die Daten entsprechen denen vergleichbarer Verbindungen (77) (Tab. 8).

24b wurde NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Phosphoratome sind nicht äquivalent; aufgrund des Quadrupolmoments des Stickstoffs sind die Signale des N-trans-ständigen Phosphoratoms verbreitert. Dieser Effekt läßt sich auch an Thiocyanat- (161) und Aminosäurekomplexen (Kap. 2.2.7.) von Platin(II) beobachten. Die Kopplungen sind typisch für Platin(II)-Verbindungen mit schwachen σ -Donoren in trans-Position zu den Phosphanliganden (Tab. 8). Die Phosphane tauschen in Acetonitril bei Raumtemperatur nicht aus.

2.1.5. Zur Stabilität der Hydrido-Platin(IV)-Kationen

Die Platin(IV)-Hydrido-Kationen 13 - 15, 18 - 20 und 23 lassen sich nur durch Festkörper/Gas-Reaktionen darstellen. Sie sind grundsätzlich in Gegenwart polarer Solventien, die lösungsvermittelnd wirken, instabil. In Suspension (außer mit Pentan) oder in Lösung werden Platin(II)-Verbindungen unter Eliminierung von Säure gebildet.

Hydrido-Pt^{IV}-Kationen sind wohl aus diesem Grunde bisher nicht beschrieben worden. Vergleichbar sind die Di- und Trimethyl-Kationen $[\text{Pt}(\text{Me})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{L}]^+$ und $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{L}_2]^{2+}$, die von Clark und Manzer nach der Silbersalzmethode dargestellt wurden (123a, 124a). Auch diese Kationen sind reduktionsempfindlich, obwohl die Pt-C-Bindung in Pt^{II} wie in Pt^{IV} recht stabil ist (162, 163). Die Reduktion der vergleichbaren neutralen Methylverbindungen $\text{Pt}(\text{Me})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{J}$ bzw. $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{J}_2$ durch Spontaneliminierung von Ethan oder Methyljodid wird nicht

beobachtet (122a). Der Versuch, Jodid durch zu wenig basische oder durch sterisch anspruchsvolle Donoren zu substituieren, führt jedoch zu Methyl-Pt^{II}-Kationen (123a, 124a).

Die von uns dargestellten Hydrido-Pt^{IV}-Kationen 13 und 14 zeigen in Gegenwart von basischen Reagentien eine unterschiedliche Neigung zur reduktiven Eliminierung von Säure. Die Bis(tetrafluorborato)-Komplexe 7 und 10 reagieren mit stöchiometrischen Mengen Acetonitril zum kationischen Dihydrid 13, das in Gegenwart eines Überschusses der schwachen Base Acetonitril reduktiv zersetzt wird. Das kationische Dihydrid 14, das Trifluormethansulfonat als Liganden enthält, ist dagegen inert gegenüber überschüssigem Acetonitril, wahrscheinlich, weil die SO_3CF_3^- -Gruppe ein stärkerer σ -Donor als BF_4^- ist. Dies wurde auch schon an anderen Systemen beobachtet (164).

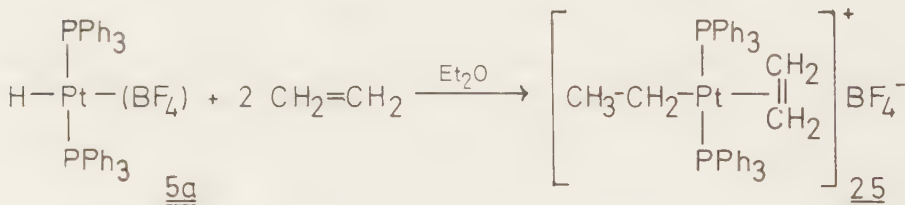
Durch die besseren Ligandeneigenschaften des Trifluormethansulfonations im Vergleich zum BF_4^- -Ion unterscheiden sich die Platin(IV)-Hydride auch in ihrem Substitutionsverhalten. Das kationische Dihydrid 14 verhält sich auch gegenüber dem wesentlich basischeren Pyridin inert: Es wird weder reduziert noch tritt Substitution des zweiten Triflat-Liganden ein. In 10 sind dagegen beide BF_4^- -Gruppen durch neutrale Donoren substituierbar. Damit eröffnet sich ein Zugang zu dikationischen Platin(IV)-Alkyl-Hydriden wie dem Tetrakis(phosphan)-Komplex 19.

2.2. Reaktionen der kationoiden Platin(II)-Komplexe

2.2.1. Umsetzung von 5a mit Ethylen

2.2.1.1. Darstellung eines Ethyl-Ethylen-Komplexes

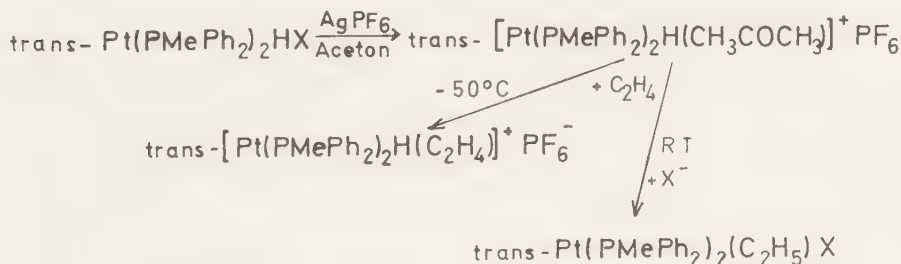
5a enthält Tetrafluorborat, dessen Ligandeneigenschaften dem $\{PtP_2H\}^+$ -Fragment gegenüber äußerst schwach sind. Wir setzten 5a bei Raumtemperatur in Ethersuspension mit Ethylen um und erhielten den kationischen Ethyl-Ethylen-Komplex 25 in guter Ausbeute:



Die Reaktionen von Metallhydriden mit Olefinen sind von Interesse, weil dabei häufig stabile Verbindungen isoliert werden können, die als Modellsubstanzen für Zwischenstufen in der homogenen Katalyse diskutiert werden. Hydrido-Ethylen-Komplexe treten bei der Hydroformylierung (165) und bei der katalytischen Hydrierung (166) auf. Da häufig die Bildung dieser Komplexe geschwindigkeitsbestimmend ist, während die darauf folgende Insertion des Ethylens in die Metallwasserstoff-Bindung schnell verläuft, ist die Isolierung von Hydrido-Olefin-Komplexen schwierig (97a,167).

Die Insertion von Olefinen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen ist von potentieller Bedeutung für die Darstellung neuer organischer Verbindungen (152). $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ (168) und ähnliche Platin(II)-Kationen (169) sowie isoelektronische Rhodium-Verbindungen (170) katalysieren die Polymerisierung von Acetylenen und Olefinen.

Die Reaktionen von Pt^{II} -Hydriden mit Ethylen sind eingehend untersucht worden. 1962 fanden Chatt und Shaw, daß $\text{trans-Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{HCl}$ mit Ethylen bei hohem Druck und hoher Temperatur reversibel $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ bildet (171). Die Gegenwart von SnCl_2 katalysiert diese Reaktion (172). In Gegenwart von AgPF_6 verläuft die Reaktion in Methylenchlorid/Aceton je nach Temperatur unterschiedlich (97b, 121, 173):



Die Umsetzung von $\text{trans-Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{H}(\text{NO}_3)$ mit Ethylen führt in Gegenwart von Tetraphenylborat auch bei Normalbedingungen zum isolierbaren Hydrido-Ethylen-Komplex (97a), während ohne BPh_4^-

Ethylen in die Pt-H-Bindung insertiert (173). Entgegen früheren Annahmen, daß die Insertion über eine 5-fach koordinierte Spezies führt (174), haben kinetische Messungen gezeigt, daß im ersten Schritt ein Ligand abdissoziiert und durch Ethylen substituiert wird (97). Das erklärt auch plausibel, warum neutrale oder kationische Hydride umso leichter mit Ethylen reagieren, je schwächer der zum Hybrid trans stehende Ligand gebunden ist.

Da die Platin-Kohlenstoff-Bindung offensichtlich stabiler ist als die Pt-H-Bindung, bleibt die Reaktion nach der ersten Insertion stehen; Oligomerisierung findet nicht statt.

Eine Platin(IV)-Alkyl-Verbindung entsteht, wenn die während der Insertionsreaktion benötigte vierte Koordinationsstelle wieder besetzt wird. Deshalb wird dieser Verbindungstyp meist durch Zugabe eines stark koordinierenden Liganden abgefangen (97b, 172).

Jedoch entsteht bereits aus $\text{trans-Pt(PMePh}_2)_2\text{H(NO}_3\text{)}$ und Ethylen der Alkylkomplex $\text{Pt(PMePh}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)$ (121). Hier zeigen sich deutlich die besseren Ligandeneigenschaften von NO_3^- im Vergleich zu BF_4^- . Ein Ethyl-Ethylen-Komplex, der durch Insertion von C_2H_4 in die Pt-H-Bindung und durch Substitution des schwachen Liganden L oder X^- aus $[\text{Pt(PR}_3)_2\text{HL}]^+$ oder $\text{Pt(PR}_3)_2\text{HX}$ durch Ethylen entsteht, konnte in Lösung nachgewiesen, aber nicht isoliert werden (121). Durch Reaktion von C_2H_4 mit $\text{trans-[Pt(PMe}_2\text{Ph)}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ ist $[\text{Pt(PMe}_2\text{Ph)}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ zugänglich (175).

2.2.1.2. Struktur und Eigenschaften

25 ist eine farblose kristalline luftempfindliche Substanz, die in fast allen Solventien schwerlöslich ist. In DMF und Methylenchlorid löst sie sich teilweise, wobei schon bei tiefen Temperaturen Zersetzungsreaktionen auftreten.

Das IR-Spektrum zeigt im Unterschied zur Ausgangsverbindung keine Platin-Hydrid-Schwingung mehr, stattdessen sehr schwache C-H-Alkyl-Schwingungen bei 2950 (sh), 2920 und 2845 cm^{-1} und eine Absorption bei 1203 cm^{-1} , die versuchsweise der Pt-C₂H₅-Deformationsschwingung zugeordnet wird (97b). Das Tetrafluorborat liegt ionisch vor ($\nu(^{11}\text{B-F})$ 1055 cm^{-1}).

Wegen der Schwerlöslichkeit von 25 und seiner Instabilität in Lösung sind der Strukturermittlung mittels NMR-Spektroskopie enge Grenzen gesetzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum wurde bei -60°C in CD₂Cl₂ angefertigt. Die ¹H-NMR-Daten sind mit denen einiger Vergleichsverbindungen in Tabelle 8 aufgeführt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 25 wird kein Hydrid-Signal gefunden.

2.2.2. Reaktionen der kationoiden Chloro-Platin(II)-Komplexe 2

Die schwach koordinierenden Anionen Trifluormethansulfonat und Tetrafluorborat lassen sich auch in den Komplexen 1 und 2 leicht durch Nukleophile substituieren.

Tabelle 9: ^1H -NMR-Daten von 25 und von Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta(\text{ppm})$	C_2H_4 $J(\text{PtH})(\text{Hz})$	$\text{Pt}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\delta(\text{ppm})$ b)	$\text{Pt}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $J(\text{PtH})(\text{Hz})$	T
$t(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ <u>25</u> a)	3.82	32	1.3 (m)	ca. 70	-60°C
$t(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{PF}_6^-$ d)	3.37	n.b.	1.48	74	RT
$t(\text{PEt}_3)_2^{\text{H}}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{PF}_6^-$ d)	3.53 (br)	36			RT
$t(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ BF_4^- <u>11</u> c)			1.25 (q)	60	RT

a) in CD_2Cl_2 , $\text{CDCl}_2 = 5.33$ ppm als interner Standard b) $J(\text{PtH})$ nicht zuzuordnen

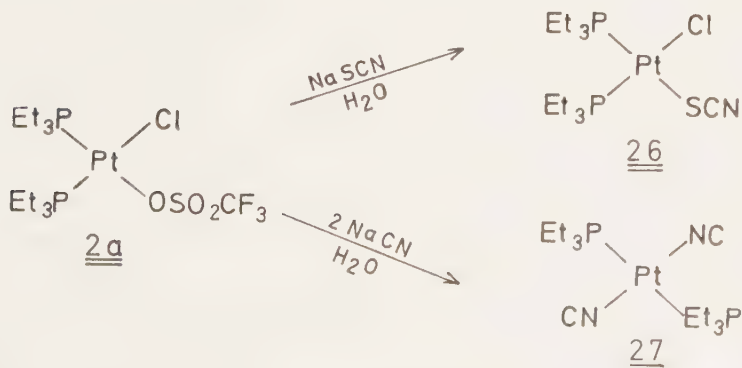
c) in d_6 -Aceton, $\text{C}_3\text{D}_5\text{HO} = 2.04$ ppm als interner Standard d) Lit. 119

Die Reaktionen müssen heterogen verlaufen, damit die Dimerisierung zu den Dikationen 3 unterdrückt wird. Als Reaktionsmedien kommen Pentan - für 2 auch Diethylether - und Wasser in Betracht, in denen 1 und 2 schwerlöslich sind. Dabei kann man neutrale wie auch anionische, einzähnige oder chelat- und brückenbildende Liganden einführen.

An den BF_4 -Komplexen 1 wurden bereits heterogene Reaktionen mit HCO_3^- , PPh_3 und H_2O untersucht (62). Im folgenden werden einige Reaktionen der Triflato-Komplexe 2 vorgestellt.

2.2.2.1. Umsetzungen mit Pseudohalogeniden

2a reagiert in Wasser rasch mit Pseudohalogeniden. Man erhält mit einem Mol-Äquivalent NaSCN den bekannten, über das Schwefel-Atom koordinierten Thiocyanat-Komplex 26 (161, 176) ($\nu(\text{CN})$: 2120 cm^{-1} *). Bei der Umsetzung von 2a mit einem Mol-Äquivalent CN^- entstehen Gemische, mit überschüssigem Cyanid erhält man quantitativ 27 (179).

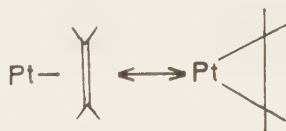


*Die Identifizierung der Bindungsisomeren erfolgt über die $\nu(\text{CN})$ -Schwingung im IR-Spektrum: S-koordinierte Thiocyanate absorbieren bei $2120 - 2080 \text{ cm}^{-1}$ (177), N-koordinierte bei $2080 - 2040 \text{ cm}^{-1}$ (178).

2.2.2.2. Umsetzung mit Ethylen

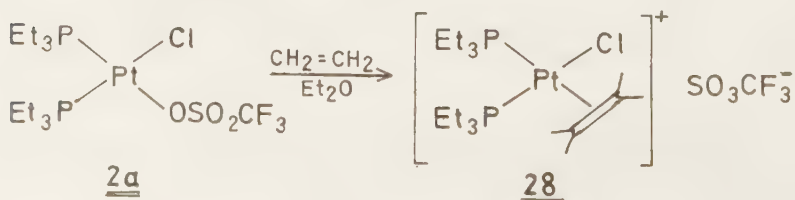
2.2.2.2.1. Darstellung eines kationischen Chloro-Ethylen-Platin(II)-Komplexes

Ethylen wirkt nach dem modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (180) gegenüber dem Platin-Atom synergetisch als σ -Donor und als π -Akzeptor. Die Kohlenstoffatome sind zwischen sp^2 und sp^3 hybridisiert, so daß man als Grenzstrukturen ein über die π -Bindung gebundenes Olefin sowie ein Metalla-Cyclopropan annehmen kann (181,182):



Die Rückbindung ist umso stärker, je elektronenreicher das Metall ist (183-185). Pt^0 -Ethylen-Komplexe sind dementsprechend stabil. An Pt^{II} gebundene Olefine werden leicht von stark koordinierenden Liganden wie CN^- , PR_3 oder auch von Halogeniden im Überschuß verdrängt (144), da die Bindung an das formal zweifach positive Metall entsprechend schwächer ist.

Wir setzten Ethylen mit dem Chloro-Triflato-Komplex 2a um. Während in Pentan keine Reaktion beobachtet werden kann, erhält man in Diethylether nach 3 Tagen den kationischen Chloro-Ethylen-Komplex 28:



Aus 1 konnte kein zu 28 analoger Ethylen-Komplex dargestellt werden, da 1 in Diethylether zum dikationischen Zweikern-Komplex 3 verbrückt.

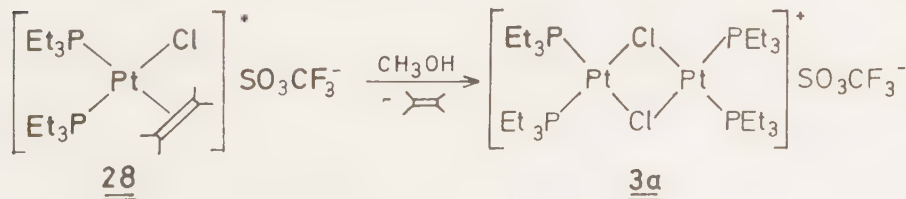
Einige kationische Ethylen-Platin(II)-Verbindungen wurden in der Literatur beschrieben: $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (97b, 121), $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (175b), $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (186, 187), $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{TMEDA})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (188, 189) und syn- und anti- $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}_3)]^+$ (190).

2.2.2.2.2. Struktur und Eigenschaften

28 ist eine farblose mikrokristalline Verbindung, die sowohl in Suspension als auch in Festsubstanz äußerst empfindlich gegenüber Wasser ist. Unter einer Ethylenatmosphäre ist sie längere Zeit haltbar. Unter Argon verliert sie langsam Ethylen, wobei sich 2a zurückbildet. Beim Liegenlassen an Luft entsteht das zweikernige Dikation 3a.

Das IR-Spektrum von 28 enthält die Banden des unkoordinierten Trifluormethansulfonat-Ions. Weitere für 28 charakteristische Absorptionen lassen sich nicht zuordnen.

28 löst sich leicht in Methanol und Aceton. In Methanol wird das Ethylen sofort verdrängt, wobei sich unter Gasentwicklung 3a bildet, das bei vorsichtiger Wasserzugabe in langen durchsichtigen Nadeln auskristallisiert:



In d_6 -Aceton ist 28 für kurze Zeit stabil, so daß sich ^1H -NMR-Spektren anfertigen lassen. Dagegen ist es nicht genügend lange haltbar, um ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufnehmen zu können. Protonenspektren wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen, wobei folgendes beobachtet wurde:

- 1) Die Protonen des Ethylens erscheinen bei Raumtemperatur als breites, unaufgelöstes Signal. Bei -40°C wird das Signal schärfer; es läßt sich die Kopplung mit dem ^{195}Pt -Kern beobachten ($J(\text{PtH})$ 36.2 Hz). Bei noch tieferen Temperaturen löst sich der Komplex nicht mehr ausreichend.
- 2) Die chemische Verschiebung der Ethylenprotonen ändert sich je nach Konzentration an 28, bezogen auf die Gesamtheit Phosphorhaltiger Verbindungen. Sinkt die Ethylenkonzentration, d.h. ist 28 im Gemisch mit ethylenfreien Folgeprodukten in der Lösung vorhanden, so beobachtet man einen Shift zu tieferem Feld.
- 3) Leitet man durch eine frische Lösung von 28 Ethylen, so beobachtet man einen Shift der Protonen des koordinierten Ethylens zu höherem Feld, wobei das Integral der Protonenabsorption bis auf $8 \text{ H}/2 \text{ PtEt}_3$, d.h. 2 Mol-Äquivalente Ethylen pro Platin-Atom, ansteigt. Gleichzeitig erscheint ein intensives Signal bei 5.36 ppm (freies Ethylen).
- 4) Beim Stehenlassen der Lösung für 30 - 60 min entstehen einige Mol% freien Ethylens, dessen Absorption bei 5.36 ppm erscheint. Auch hierbei tauscht das freie Ethylen nicht mit dem koordinierten C_2H_4 aus.

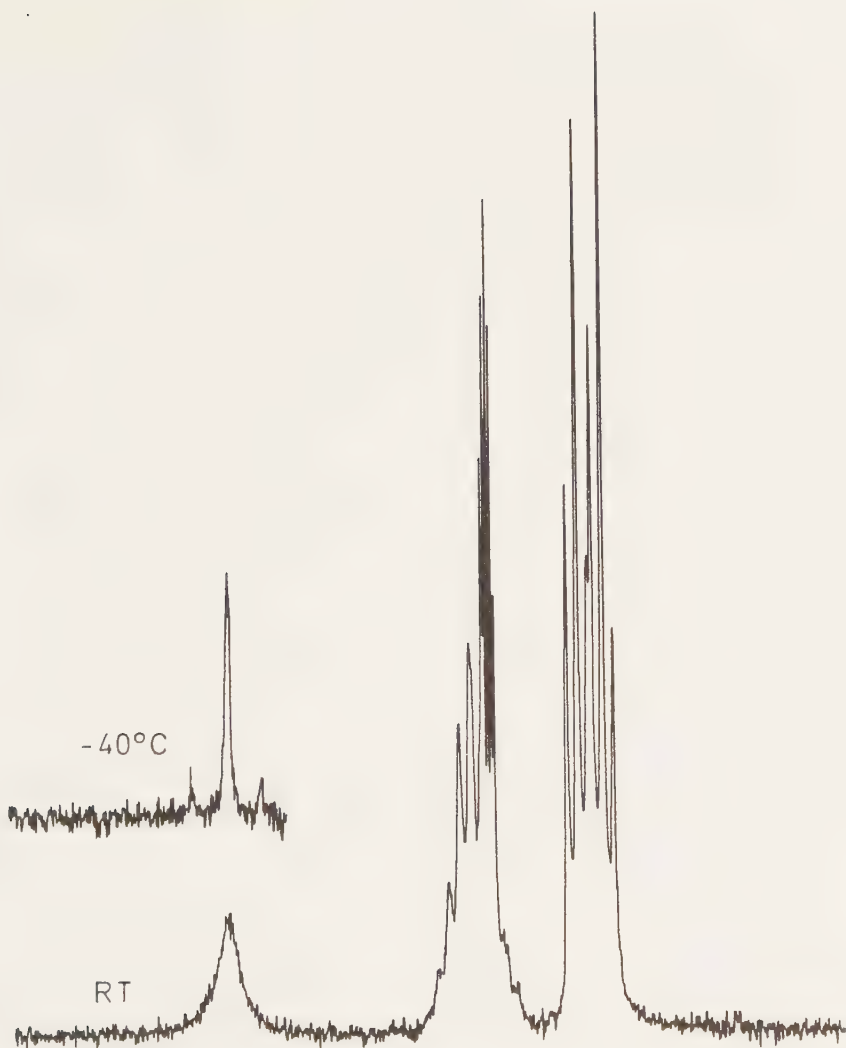


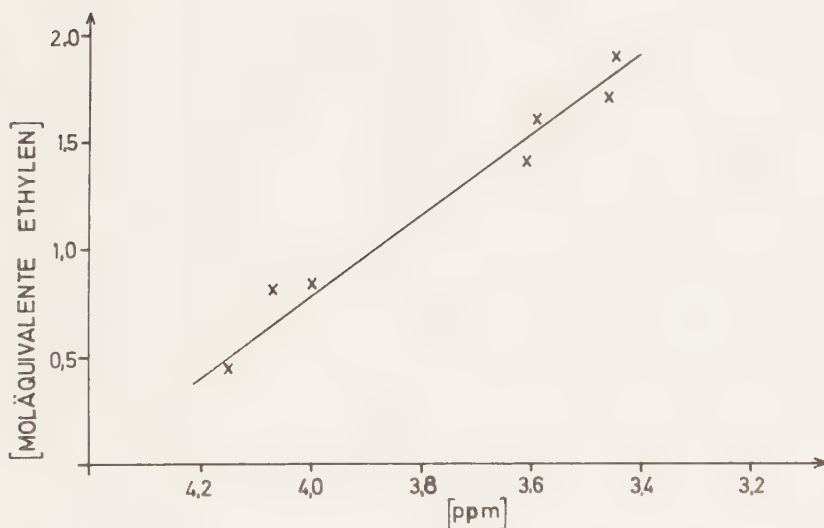
Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 28 in d_6 -Aceton bei verschiedenen Temperaturen

- 5) Obwohl das d_6 -Aceton geringe H_2O -Spuren enthält ($\delta \approx 3.7$ ppm), erscheint in den Spektren von 28 keine Absorption, die sich freiem Wasser zuordnen ließe. Nach längerem Stehen verschwindet die Absorption des koordinierten Ethylens, stattdessen erscheinen Peaks geringer Intensität im Bereich von 6 - 9 ppm. Freies Ethylen läßt sich hierbei nicht beobachten.
- 6) Leitet man durch eine solche Lösung wiederum gasförmiges Ethylen, so verändern sich die Absorptionen im Bereich von 6 - 9 ppm nicht, es erscheint lediglich zusätzlich das Signal des freien Ethylens.

Die Breite des Signals der Ethylenprotonen sollte durch die Rotation um die C=C-Achse des koordinierten Ethylens verursacht sein. Ethylen ist in Pt^{II} -Verbindungen senkrecht zur planaren Bindungsebene angeordnet und rotiert meist, wobei die Energiebarriere normalerweise 40 - 65 kJ/Mol beträgt (181,191). In 28 läßt sich diese Rotation bei $-40^\circ C$ noch nicht völlig einfrieren, sie ist aber soweit behindert, daß die ^{195}Pt -Satelliten erkennbar werden. Dies zeigt, daß der π -Rückbindungsanteil schwach sein muß, denn die Rotationsbarriere ist ein Maß für die Stärke der π -Rückbindung (181,191). Die Energie der Rotationsbarriere von 28 läßt sich auf diese Weise nicht berechnen, da die Löslichkeit in d_6 -Aceton zu niedrig ist, um bei noch tieferen Temperaturen NMR-Spektren aufnehmen zu können.

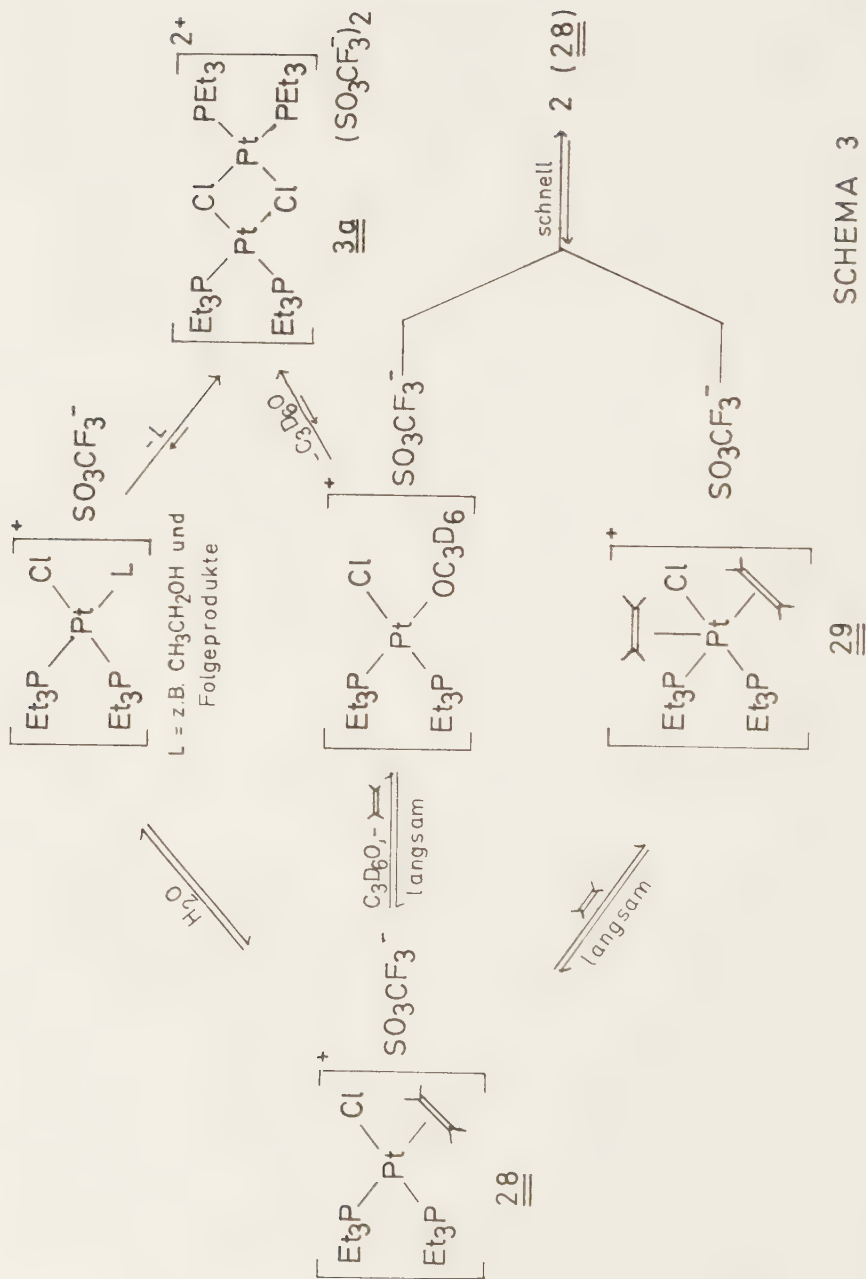
Die chemische Verschiebung der Ethylenprotonen ist von der Konzentration an koordiniertem Ethylen, bezogen auf die Gesamtheit an $Pt(PEt_3)_2$ -haltigen Verbindungen, abhängig. Durch Zugabe von Ethylen zur Aceton-Lösung von 28 läßt sich die Menge des koordinierten Ethylens auf fast 2 Mol-Äquivalente steigern.

Dabei unterliegt das Signal einem Shift zu höherem Feld, der linear zur Konzentrationserhöhung verläuft. Trägt man die chemische Verschiebung der Protonen gegen die Konzentration an gebundenem Ethylen auf, erhält man als Funktion in etwa eine Gerade ($\delta(\text{ppm}) \propto \frac{1}{c}$; Corr. = -0.983) (Abb. 5):



Dies legt die Vermutung nahe, daß in Lösung der kationische Bis(ethylen)-Komplex 29 gebildet wird, dessen Ethylen-Liganden mit dem koordinierten Ethylen von 28 bzw. mit einem Solvenskomplex schnell, bezogen auf die NMR-Zeitskala, tauschen können (Schema 3)*. Die Reaktion von 28 mit Aceton muß dagegen langsam verlaufen, da freies Ethylen als scharfes Signal bei 5.36 ppm mit der üblichen chemischen Verschiebung dieses Teilchens

* Ein weiterer kationischer Bis(ethylen)komplex, $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+\text{PF}_6^-$ wurde von Fischer et al. synthetisiert (192).



SCHEMA 3

erscheint. Wäre die Reaktion schnell, müßte man für freies und koordiniertes Ethylen ein Koaleszenzsignal erhalten.

Das Fehlen des Signals von freiem Wasser in der Lösung von 28 in d_6 -Aceton, das im reinen Lösungsmittel gefunden werden kann, weist darauf hin, daß das Wasser im Lösungsmittel mit 28 reagiert. Ein nukleophiler Angriff ist dabei wahrscheinlich. 28 wird auch in Festsubstanz von H_2O angegriffen.

Die Reaktion mit Wasser führt zu Produkten, aus denen mit gasförmigem C_2H_4 28 nicht mehr rückgebildet werden kann. Letztendlich entsteht 3a, die organischen Folgeprodukte lassen sich nicht identifizieren, da eventuell entstehende Alkylgruppen eine ähnliche chemische Verschiebung besitzen sollten wie die Phosphan-Alkylgruppen. Die in d_6 -Aceton möglichen Reaktionen von 28 sind in Schema 3 zusammengefaßt.

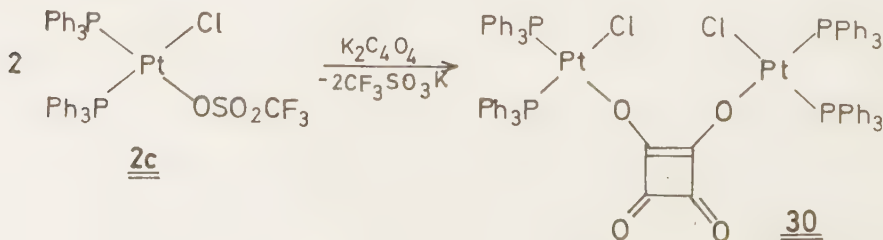
Wahrscheinlich ist der starke trans-Effekt der Phosphan-Liganden dafür verantwortlich, daß Ethylen in 28 sehr substitutionslabil ist. In Lösung konkurriert das $[Pt(PEt_3)_2Cl]^+$ -Fragment als Nukleophil mit Ethylen. Daher ist 28 für nukleophile Substitutionsreaktionen am koordinierten Ethylen nicht geeignet, wie sie an $[Pt(TMEDA)Cl(C_2H_4)]^+$ (188, 189, 193) in vielfältiger Form beobachtet wurden, z.B. mit N_3^- , NO_2^- (194) oder NCO^- (195).

2.2.2.3. Umsetzung mit Quadratat

Das komplexchemische Verhalten des Quadratat-Dianions, $C_4O_4^{2-}$, gegenüber Übergangsmetallen wurde erstmals 1963 untersucht (196).

Chelat-Komplexe des Quadratatdianions sind selten, da der intramolekulare O-O-Abstand mit 3.2 - 3.3 Å (197) recht groß ist und sich auch bei Koordination kaum ändert (198). Eine Ausnahme sind die eindimensionalen elektrischen Leiter, die chelatgebundenes Quadratat enthalten und durch partielle Oxidation von $[Pt(C_4O_4)_2]^{2-}$ gewonnen werden können (199). $C_4O_4^{2-}$ fungiert dagegen häufig als Brückenligand, z.B. in $[Pt(\mu-C_4O_4)_4Pt]^{4-}$ (200), das interessante optische Eigenschaften besitzt. Weitere Beispiele sind $[(en)Cu(\mu-C_4O_4)Cu(en)]$ (201) und $[Re(CO)_5(\mu-C_4O_4)Re(CO)_5]$ (202). Die Koordination des Anions an Pt^O gelingt nicht (51). Quadratsäure wirkt gegenüber Pt^O -Verbindungen als Brønsted-Säure (ein Proton wird oxidativ addiert) oder als Olefin, wobei es in $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ Ethylen verdrängt (51). Bei höheren Temperaturen entsteht eine Metalla-Cyclodihydroxypentendion-Verbindung $[Pt(PPh_3)_2(O)C(OH)C(OH)C(O)]$ (51).

Bei der Umsetzung von 2c mit Quadratat in Wasser fungiert das $C_4O_4^{2-}$ ebenfalls als Brückenligand, es entsteht in mäßiger Ausbeute 30:



Die Strukturzuordnung erfolgt aufgrund des IR-Spektrums. Die Phosphane sind cis zueinander gebunden ($\delta(\text{PC}_3)$ 549 cm^{-1}), die Pt-Cl-Schwingung erscheint bei 308 cm^{-1} , also trans zu einem guten Donor. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden sind mit denen von Vergleichsverbindungen in Tab. 10 aufgeführt. Schwingungen, die sich Hydroxy- oder Trifluormethansulfonat-Gruppen zuordnen lassen, fehlen.

Tabelle 10: IR-Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von 30 und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

<u>30</u> ^{a)}	$[(\text{en})\text{Cu}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_4\text{O}_4)\text{Cu}(\text{en})]$ ^{b)} (201)	$[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu\text{-C}_4\text{O}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]$ ^{a)} (202)
1703 s	1640	1787 w 1668 s
1585 sh	1530	1545 sh
1577 vs		1527 vs
1563 vs		
1412 vs	1450	1434 vs

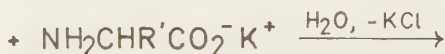
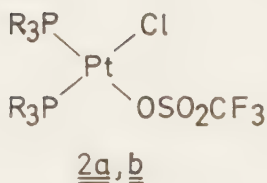
a) im Nujol b) Lit. 201 c) Lit. 202

2.2.2.4. Umsetzungen mit α -Aminosäure-Anionen

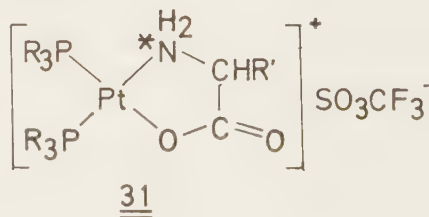
2.2.2.4.1. Darstellung kationischer Platin(II)-Bis(phosphan)- Aminosäure-Komplexe

Koordinationsverbindungen von α -Aminosäuren oder α -Aminosäure-derivaten mit Platin(II) sind in großer Fülle dargestellt worden (203). Pt^{II} und Pt^{IV} können als N-terminale Aminosäure-Schutzgruppen fungieren (204). Aminosäureanionen können als einzähnige N-, sowie als N,O-Chelat-Liganden auftreten (205). In wenigen Fällen sind sie nur über das Sauerstoffatom gebunden (206).

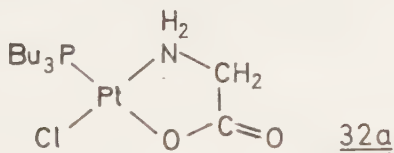
Kalium-Glycinat und -Alaninat reagieren mit 2a oder 2b in wässriger Lösung heterogen zu den kationischen Chelatkomplexen 31:



	R	R'	*
<u>a</u> :	C_2H_5	H	^{14}N
<u>b</u> :	C_2H_5	CH_3	^{14}N
<u>c</u> :	$^n\text{C}_4\text{H}_9$	H	^{14}N
<u>c</u> (^{15}N):	$^n\text{C}_4\text{H}_9$	H	^{15}N



Aus den zweikernigen Dikationen 3 konnte unter ähnlichen Bedingungen kein Aminosäurekomplex dargestellt werden. Dagegen liefert der neutrale Zweikernkomplex $[\text{Pt}(\text{PBu}_3)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit Glycinat den neutralen, phosphanhaltigen Komplex 32a (207).



2.2.2.4.2. Struktur und Eigenschaften

31a=c sind farblose kristalline Verbindungen, die in Aceton gut, in H_2O schwerer löslich sind. An Luft sind sie stabil. Die IR-Spektren zeigen die für chelatgebundene Aminosäuren typischen CO- und NH-Frequenzen sowie die Banden des unkoordinierten Trifluormethansulfonats. Die $\nu(\text{NH})$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingungen lassen sich eindeutig durch Vergleich der Banden von 31c mit 31c (^{15}N) zuordnen, in dem ^{15}N -Glycinat vorliegt. In Tab.11 sind die IR-Absorptionen zusammen mit denen einiger Vergleichsverbindungen aufgeführt.

Die Phosphoratome erscheinen im ^{31}P -NMR-Spektrum als nicht äquivalent. Man beobachtet zwei Dubletts mit einer für cis-koodinierte Phosphangruppen typischen kleinen (PP)-Kopplungskonstante. Die Kopplung mit dem ^{195}Pt -Platin-Atom ist für den

Abbildung 11: ^{31}P -NMR-Daten von $31a-g$

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta(^{31}\text{P}_{\text{N-trans}})$ (ppm)	a) $\delta(^{31}\text{P}_{\text{O-trans}})$ (ppm)	$^a) \quad {}^2J(\text{PtP}_{\text{N-trans}})$ (Hz)	$^2J(\text{PtP}_{\text{O-trans}})$ (Hz)	$3J(\text{PP})$ (Hz)
<u>a</u> $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\text{GlyO})]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$	A	14.4	6.5	3211.7	3306.6	23.8
"	B	12.0	6.2	3176.8	3440.2	23.9
<u>b</u> $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\text{AlaO})]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$	A	14.0	6.9	3208.9	3320.7	23.8
<u>c</u> $[\text{Pt}(\text{P}^n\text{Eu}_3)_2(\text{GlyO})]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$	A	6.8	-2.1	3214.9	3303.2	23.1

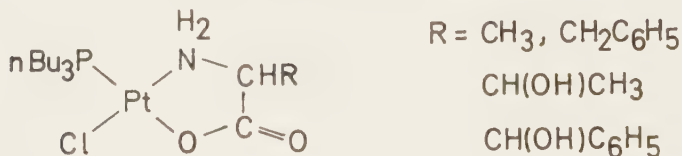
A: d_6 -Aceton/Aceton B: $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ a) rel. zu ext. $30\% \text{H}_3\text{PO}_4$ in CDCl_3

trans zur Carboxylatgruppe gebundenen Phosphor geringfügig höher als für den trans zur Aminogruppe koordinierten. Die Signale des letzteren sind durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns verbreitert (161). Deshalb lassen sich wie in 26b die Absorptionen den jeweiligen Phosphoratomen eindeutig zuordnen (Tab. 11).

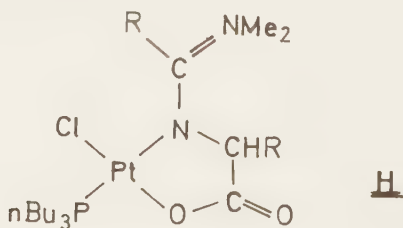
Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 31c (^{15}N) koppelt das (N-trans)ständige Phosphoratom zusätzlich mit dem ^{15}N -Kern ($I = 1/2$). Die Größe der Kopplung ist vergleichbar mit der anderer Verbindungen, die ebenfalls das trans- ^{15}N -Pt-P-Strukturfragment enthalten. Die Daten von 31c (^{15}N) (Tab. 13) werden im Zusammenhang mit anderen ^{15}N -haltigen Aminosäurekomplexen in Kap. 3 diskutiert.

3. Reaktionen am Liganden Aminosäure-haltiger Platin(II)-Komplexe

32a läßt sich mit Alkylierungsmitteln oder Aldehyden am α -C-Atom der Glycinatogruppe alkylieren bzw. einer Aldolreaktion nach Akabori(207) unterwerfen (208). Dabei entstehen am α -C-Atom substituierte Aminosäurechelate-Komplexe:



Mit Amidacetalen wird statt des α -Kohlenstoffs der Stickstoff elektrophil angegriffen; es entstehen Schiff-Base-Komplexe des Typs H (209):



An Aminosäure-Chelat-Komplexen des Pt^{II} wurden Reaktionen am koordinierten Sauerstoffatom durchgeführt: Mit HCl (205c,210) bzw. HCl/EtOH (205a,211) läßt sich der Chelatring öffnen und man erhält Komplexe mit N-koordinierten Aminosäurederivaten als Liganden.

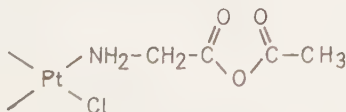
Wir untersuchten, inwieweit sich die neutralen und kationischen Aminosäurechelate-Komplexe 31 und 32 ebenfalls einer Ringöffnung unterwerfen lassen und ob 31 leicht am α -C-Atom alkylierbar ist. Zur Ringöffnung wählten wir Reagentien, mit denen aktivierte Säurefunktionen gebildet werden sollten.

Um die Stereochemie der Produkte aufklären zu können, setzten wir teilweise ^{15}N -Aminosäuren ein. Die Kopplungen $J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$ und $J(^{31}\text{P}-^{15}\text{N})$ geben zusätzlich Auskunft über die Anordnung der Liganden. Durch Interpretation der Daten aus den IR-, ^{31}P -NMR- und ^{15}N -NMR-Spektren sind eindeutige Aussagen über die Struktur dieser Komplexe möglich.

3.1. Reaktionen am kationischen Bisphosphan-Glycinato-Komplex 31a

Unter sehr milden Bedingungen durchgeführte Alkylierungen an 31a verlaufen äußerst langsam: Wir fanden nach 2 Tagen Reaktionsdauer bei der Umsetzung von 31a mit CH_3J in dreifachem Überschuß in Aceton ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur wenige Prozent des Alaninato-Komplexes 31b.

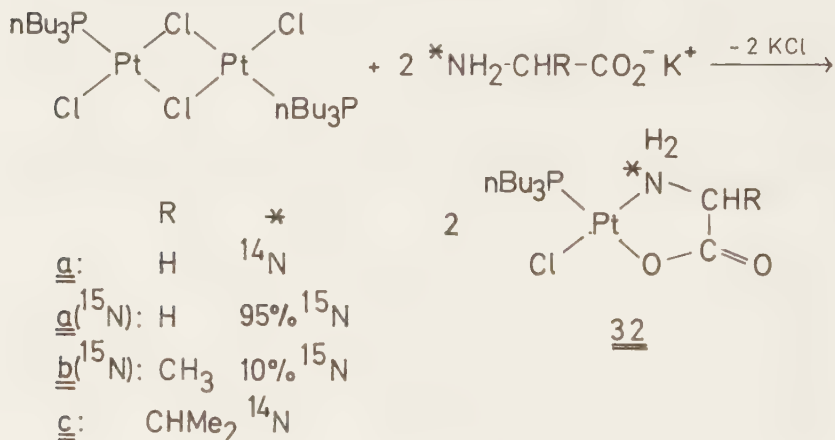
Die Reaktion von 31a mit Acetylchlorid in Pentan verläuft unspezifisch. Der Angriff des CH_3COCl an der Pt-O-Bindung unter Ringspaltung und Bildung eines N-gebundenen Aminosäure-Anhydrids ist dabei nur eine von mehreren beobachteten Reaktionen:



3.2. Reaktionen an den neutralen Phosphan-Aminosäure-Komplexen 32

In den Neutralverbindungen 32 (208) sollte die Platin-Sauerstoff-Bindung durch den guten trans-Effekt der Phosphangruppe labilisiert und so einer Ringöffnung leicht zugänglich sein.

32a, 32c, 32a(¹⁵N) und 32b(¹⁵N) werden nach der bekannten Methode (208) durch Umsetzung von [(Pt(PⁿBu₃)Cl(μ-Cl))₂] mit Kalium-Glycinat, -Alaninat und -Valinat dargestellt:

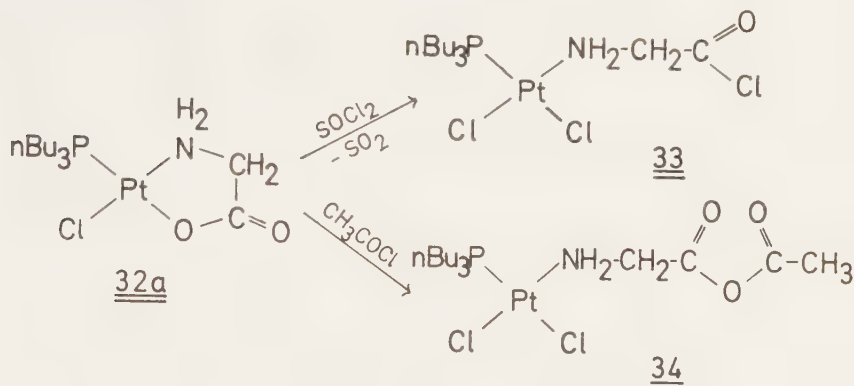


Die Verbindungen kristallisieren in langen farblosen Nadeln aus Methanol oder Methanol/Wasser.

3.2.1. Umsetzung von 32a und 32b(¹⁵N) mit Acetylchlorid und Thionylchlorid

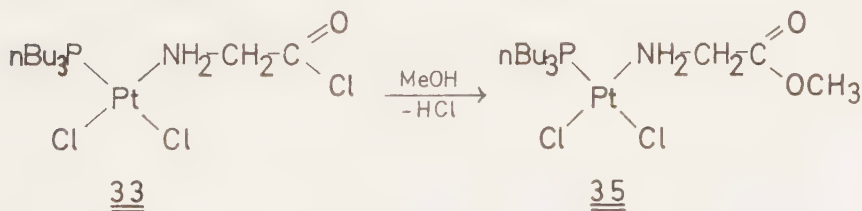
32a reagiert heterogen in Pentan mit stöchiometrischen Mengen Thionylchlorid bzw. Acetylchlorid unter Öffnung des Chelat-

ringes zu 33 und 34, die N-koordiniertes Glycylchlorid bzw. Glycin-Essigsäureanhydrid als Ligand enthalten:

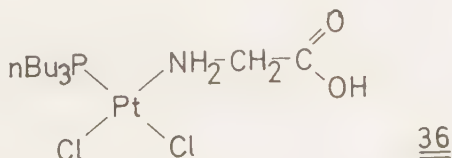


Das hellgelbe 33 und das kräftig gelbe 34 sind in Aceton nur für kurze Zeit unzersetzt löslich.

Die N-koordinierten Aminosäurederivate lassen sich bekannten organischen Reaktionen unterwerfen. So ist aus 33 in Methanol der farblose Methylesterkomplex 35 zugänglich:



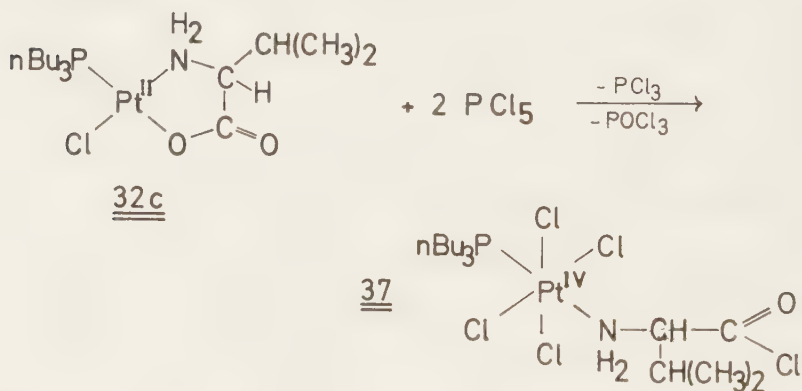
Die Reaktion von 32b (¹⁵N) mit Thionylchlorid liefert statt des erwarteten Alanylchlorid-Komplexes ein Gemisch von Produkten, aus denen der farblose Alanin-Komplex 36 (¹⁵N) isoliert werden kann:



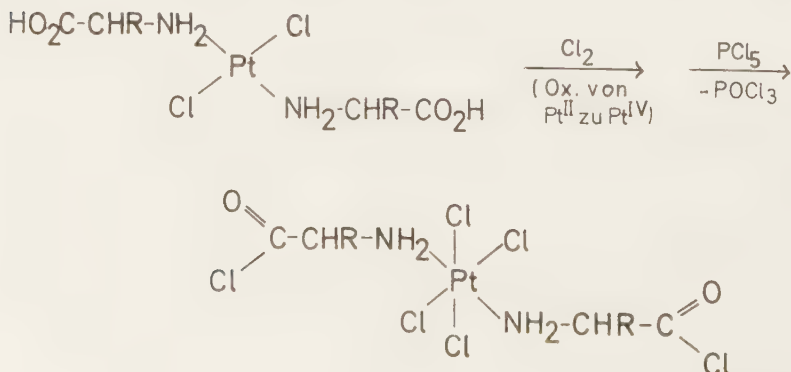
Die Bis(chelat)komplexe $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2)_2$ sind wegen ihrer Unlöslichkeit inert gegenüber Acetylchlorid in Pentan.

3.2.2. Umsetzung von 32c mit Phosphorpentachlorid

Die Reaktion von 32c mit PCl_5 führt zu dem dunkelgelben Platin(IV)-Aminosäurechlorid-Komplex 37. PCl_5 chloriert also neben der Säurefunktion unter Ringöffnung auch noch oxidativ das Metall:



Diese Reaktion verläuft sehr ähnlich der Umsetzung von $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ mit PCl_5 , wobei ebenfalls ein Pt^{IV} -Aminosäurechlorid-Komplex entsteht (212):



Aminosäurechloride können auch als N- und O-koordinierte Chelat-Liganden vorliegen: Mit Hilfe einer Vilsmeier-Haak-Acylierung mit POCl_3 und DMF konnten Sargeson et al. einen Cobalt-Komplex mit einem chelatgebundenen Dehydro- α -aminosäurechlorid als Liganden isolieren (214).

3.2.3. IR-Spektren von $\underline{32}$ - $\underline{37}$

Die charakteristischen $\nu(\text{NH}_2)$ -, $\delta(\text{NH}_2)$ -, $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{PtCl})$ -Banden sind in Tab. 12 angegeben. Die Carbonylbanden der verschiedenen Säurederivat-Funktionen entsprechen in etwa denen unkoordinierter Aminosäurederivate. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Chelate $\underline{32}$ sind denen von $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCOO})_2$ (215) ähnlich (Tab.12). Die $\nu(\text{OH})$ -Schwingung des Alaninkomplexes $\underline{36}$ erscheint als scharfe Absorption bei 3316 cm^{-1} . Das Auftreten von zwei $\nu(\text{PtCl})$ -Schwingungen in $\underline{33}$ - $\underline{36}$ weist auf cis(P,N)-Struktur in diesen Verbindungen hin. In $\underline{37}$ beobachtet man nur eine $\nu(\text{PtCl})$ -Bande, so daß man annehmen kann, daß hier die Aminogruppe trans zum Phosphan-Liganden koordiniert.

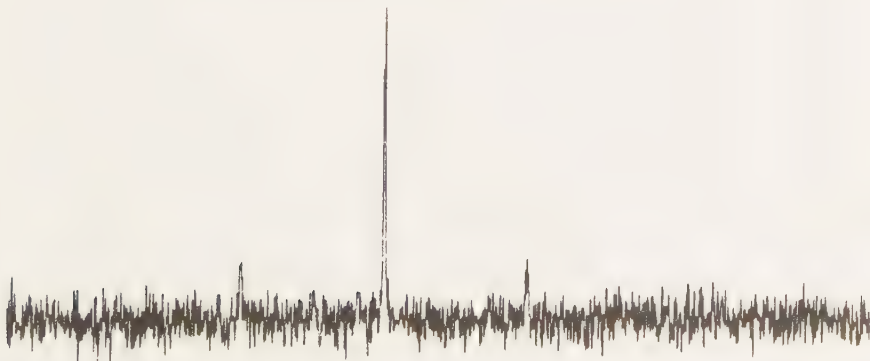


Abb. 6: ^{15}N -NMR-Spektrum von $\underline{33}(\underline{^{15}\text{N}})$

Tabelle 12: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{31} - \text{37}$

Verbindung	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{SO}) + \nu(\text{CF})$	$\nu(\text{PtCl})$	Phase
$\text{1a} \quad [\text{Pt}(\text{PETe}_3)_2(\text{GlyO})]^+ \text{TF}^-$	3245s 3155m	1675sh 1662vs	1602 m	1281vs 1254vs	1159vs	Nujol
$\text{1b} \quad [\text{Pt}(\text{PETe}_3)_2(\text{AlaO})]^+ \text{TF}^-$	3240s 3040 m	1652vs	1587sh	1281vs 1250vs	1162s 1151s	"
$\text{1c} \quad [\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2(\text{GlyO})]^+ \text{TF}^-$	3220m 3120m	1650s 1635vs	1593w	1283s 1252vs	1150s 1138sh	"
$\beta\text{-cis-Pt}(\text{GlyO})_2 \quad \text{a)}$	3200s 3155m	1640vs	1585sh			KBr
$\text{K}^+ [\text{PtCl}_2(\text{GlyO})]^- \quad \text{a)}$		1645	1575		338 320	"
$\text{trans-PtCl}_2(\text{GlyOH})_2 \quad \text{a)}$		1708	1576		344	
$\text{2a} \quad \text{PtCl}(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{GlyOH})_2$	3210 3122	1662 1644sh	1584		344	Nujol
$\text{2a}(\text{15N})$ $\text{2a}(\text{15N}) = \text{2a}$	3202 3115	1662 1644sh	1578		333	"
$\text{2b}(\text{15N}) \quad \text{PtCl}(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{AlaO})$	3205 3112	1668 1634sh	1598		322	"

$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{ValO})$	3198 3130	1663 1636	1587	330	Nujol
$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{GlyCl})$	3200 3090	1832sh 1800 1727	1574	337 280	"
$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{GlyOCOCH}_3)$	3290 3207 3166sh 3110	1820 1760 1746 1733sh	1593 1566	337 286	"
$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{GlyOMe})$	3320 3233	1734	1553	341 290	"
$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{AlaOH})$	3308 3225	1733	1546	339 289	"
$\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{AlaOH})$	3128 3067	1709	1558	340od. 323 269	"
$\text{PtCl}_4(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{ValCl})$	3300 3219	1800	1553	344	"

a) Lit. 213a

3.2.4. NMR-Spektren und Struktur von 31 - 36

31 und 32 - 36 wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Von den Verbindungen 31c(^{15}N), 32a(^{15}N) und b(^{15}N) und von 33(^{15}N) wurden ebenfalls ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen, in denen man die ^{31}P - ^{15}N -Kopplung beobachten kann. Von 32a(^{15}N) und b(^{15}N) sowie 33(^{15}N) wurden zusätzlich ^{15}N -NMR-Spektren angefertigt. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der genannten Verbindungen sind mit denen des Schiff-Base-Komplexes H (209) in Tab. 13 zusammengefaßt.

Der ^{195}Pt - ^{15}N -Kopplungskonstante wird direkte Proportionalität zum s-Charakter der bindenden Orbitale zugeschrieben (216). Sie läßt sich deshalb gut zur Strukturzuordnung heranziehen. Die Glycinato-Komplexe $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{DMSO})\text{Cl}$, in denen Chlorid jeweils trans zur Aminogruppe koordiniert, haben ^{195}Pt - ^{15}N -Kopplungskonstanten von 317 bzw. 330 Hz (217). Im Vergleich zu Chlorid haben Phosphan-Liganden einen wesentlich größeren trans-Einfluß. Dies spiegelt sich gut in den Werten für $J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$ in Platin(II)-trans-(Bu_3P) (Amin)-Verbindungen von ca. 100-220 Hz (216,218,219).

Nach Arbeiten von Pregosin (220) und Venanzi (218) sowie Carty (161) betragen die ^{31}P - ^{15}N -Kopplungskonstanten unabhängig von der Art des N-Donors in Platin-Komplexen mit cis-ständigen N- und P-Donoren weniger als 10 Hz. Der aus 32a mit einem Amidacetal erhaltene und durch Röntgenstruktur charakterisierte

Schiff-Base-Komplex H mit zueinander trans gebundenen N- und P-Liganden zeigt dagegen eine wesentlich größere Kopplung von 52 Hz (221).

In den ^{31}P -NMR-Spektren von 31 lassen sich die nicht äquivalenten Phosphoratome aufgrund des Quadrupolmoments im ^{14}N -Kern eindeutig unterscheiden. Wir stellten 31c(^{15}N) mit 95 % ^{15}N -Glycinat dar und konnten anhand der gemessenen $J(^{31}\text{P}-^{15}\text{N})$ -Kopplungskonstanten die Gültigkeit des von den genannten Autoren gefundenen Bereichs für die ($^{31}\text{P}-^{15}\text{N}$)-Kopplungen bestätigen:

In 31c erscheinen die trans zur Aminogruppe koordinierten Phosphoratome als durch den Quadrupoleffekt (161) schwach verbreitertes Dublett, in 31c(^{15}N) erscheinen sie aufgrund der Kopplung mit den 95 % ^{15}N -Atomen der Glycinat-Liganden als Doppeldublett mit $J(^{31}\text{P}-^{15}\text{N}) = 35.4$ Hz. Die Kopplungen der trans zu den Carboxylatgruppen gebundenen Phosphoratome mit den ^{15}N -Kernen in cis-Position wird dagegen nicht mehr aufgelöst (< 1 Hz).

Für 32a wurde, wie für den Schiff-Base-Komplex H gefunden, eine trans(P,N)-Struktur postuliert (222).

Die von uns beobachteten kleinen ($^{31}\text{P}-^{15}\text{N}$)- und großen (> 300 Hz) ($^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N}$)-Kopplungskonstanten von 32a(^{15}N) und b(^{15}N) und deren Reaktionsprodukten zeigen, daß die cis(Phosphan-Amin)-Anordnung stabiler ist. Bei einer Öffnung des Chelatringes bleibt die Konfiguration der Komplexe erhalten. In H könnte der größere Raumbedarf der Schiffbase die Isomerisierung zur trans-Verbindung verursachen.

Tabelle 13: ^{31}P - und ^{15}N -NMR-Daten der Verb. 31 - 36 und Vergleichsverbindungen

r. Verb.	^{31}P e)	^{15}N f)	J (PtP)	J (Pt ^{15}N)	J (PP)	J (PN)	LM
19 Pt($\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3$) ₂ (GlyO) TF ⁻	6.8 (N-tr.) (d) -2.1 (O-tr.) (d)		3215 (N-tr.) 3303 (O-tr.)		23.1		d_6 -Acet +CDCl ₃
31 $\text{Pt}(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)_2$ (GlyO)	2.4 (dd) -6.6 (d)		3223 (N-tr.) 3306 (O-tr.)		23.2	35.4 (N-tr.) <1 (O-tr.)	d_6 -Acet
2a $\text{Pt}(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)\text{Cl}(\text{GlyO})$	-9.6		3682				Acet +CDCl ₃
2a $\text{Pt}(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)_2$ (GlyO)	-7.3 (s, br)	-398.7 (s, br)	3672	301.7		a)	CDCl ₃
2b $\text{Pt}(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)_2$ (GlyO)	-7.5 (s)	-383.56 (d)	3646	b)		1.0 ^{c)}	d_6 -DMSO
3 $\text{PtCl}_2(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)(\text{GlyCl})$	-0.90		3665				CD ₂ Cl ₂
3 $\text{PtCl}_2(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)_2$ (GlyO)	-3.5 (d)	-397.13 (d)	3677	304.7		1.5	d_6 -Acet
4 $\text{PtCl}_2(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)(\text{GlyOCH}_3)$	1.1		3660				CDCl ₃
5 $\text{PtCl}_2(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)(\text{GlyOMe})$	-1.1		3669				CD ₂ Cl ₂
6 $\text{PtCl}(\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3)(\text{AlaOH})$	1.6		3669				d_6 -Acet
7 $\text{PtCl}(\text{Bu}_3\text{P})-\text{N}(\text{CH}_2\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{COO})$	-2.6	-240.12 (d)		b)		52.5	CDCl ₃

a) Linienverbreiterung ($\Delta 1/2 = 7.2 \text{ Hz}$)

b) nicht gefunden

c) gemessen im ^{15}N -NMR-Spektrum, im ^{31}P -NMR wird das erwartete Dublett vom Signal der ^{14}N -haltigen Verbindungen überdeckt.

d) Lit. 221

e) rel. zu ext. 80 % H_3PO_4 in CDCl₃

f) rel. zu ext. NH_4^+ , NO_3^- in Wasser

3.3. Reaktionen an der Carboxylgruppe offenkettiger Platin(II)- Aminosäurekomplexe

Die Ringöffnung der Aminosäure-Liganden in den Verbindungen 32 mit Acetylchlorid oder Thionylchlorid führt zu Produkten mit reaktiven Carbonylgruppen, die teilweise auch zur Peptidverknüpfung geeignet sein sollten.

Bei der Dipeptidsynthese von mit Pt(II) an der Aminogruppe geschützten Aminosäuren mit Aminosäureestern wurde häufig Carbodiimid als Kupplungsreagens (223) eingesetzt (204d). Da der aus Cyclohexylcarbodiimid entstehende Harnstoff in einigen Fällen schwer abtrennbar ist (224), wurde auch mit anderen Carbodiimiden experimentiert, z.B. mit einem polymeren (225). Im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten wir einige trans-PtCl₂ (L-AS-L-AS'-Ester)₂-Komplexe mit Hilfe des wasserlöslichen N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) (226) und untersuchten die Abspaltung der Peptidester vom Komplex.

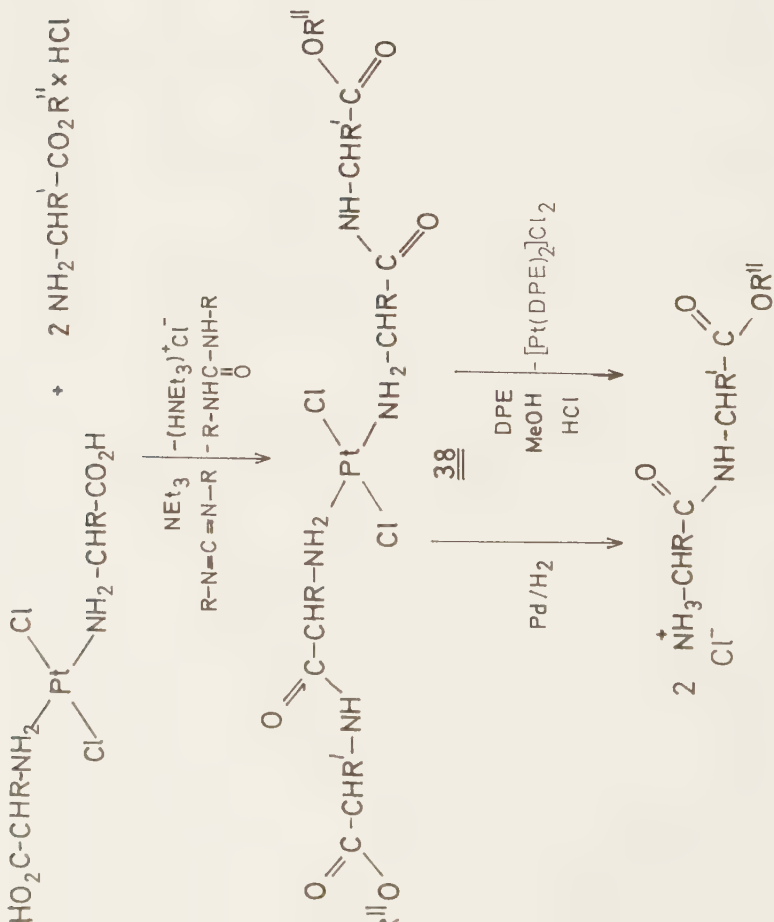
Die Reaktionen wurden, wie in Schema 4 dargestellt, durchgeführt. Die Abspaltung des Peptidesters aus 38e mit Bis-1,2-ethandiyl-bis-(diphenylphosphan) (DPE) nach der Methode von Purucker und Beck (204d) gelang nicht in genügend hoher Reinheit. Dagegen verläuft die Abspaltung mit H₂/Pd in hoher Ausbeute, wobei sich die Peptidester sehr einfach isolieren lassen (227).

Sowohl die Synthese als auch die Abspaltung der Dipeptidester gelingt praktisch racemisierungsfrei (227), wie eine gaschromatographische Analyse der hydrolysierten Aminosäuren an einer optisch aktiven Säule (228) ergab.

Tabelle 14: IR-Daten der Verbindungen $\text{trans-PtCl}_2(\text{ASAS'OR})_2$ (in KBr) (cm^{-1})

Tabelle 14: IR-Daten der Verbindungen

Pt-Cl	AS	AS'	R	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	Amid I	Amid II	$\nu(\text{Pt-Cl})$
a	Ala	Phe	tBu	3360m 3180sh	1725s	1665s 1645s	1520s	332m
b	Val	Ala	Me	3315s 3225w	1745a 1740s	1659s	1550sh 1542s	332m
c	Val	Val	Me	3360sh	1743s	1678sh 1668s	1543sh 1536s	332m
d	Val	Phe	tBu	3430sh 3290m 3205w	1729s	1665s 1653s	1560sh 1550s 1524s	331m
e	Leu	Phe	tBu	3420w 3315m 3230w	1731s	1665s	1540sh 1528s	333m



Alle Aminosäuren liegen in der
L-Form vor

SCHEMA 4

	R	R'	R''
<u>a:</u>	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	^t C ₄ H ₉
<u>b:</u>	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃
<u>c:</u>	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
<u>d:</u>	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	^t C ₄ H ₉
<u>e:</u>	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	^t C ₄ H ₉

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen (außer solchen in wäßriger Lösung) wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon- (Verb. 1 - 36) oder Stickstoff-Atmosphäre (Verb. 37 u. 38) durchgeführt. Die Produkte heterogen geführter Reaktionen fielen, falls nicht anders vermerkt, quantitativ an.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden (229) gereinigt, absolutiert und mit dem entsprechenden Schutzgas gesättigt. Zur Entfernung von Sauerstoff- und Wasserspuren wurde das verwendete Spezial-Argon (Fa. Linde AG) nach Druckreduzierung auf 1,4 bar durch eine Säule mit Chrom(II)-oxid auf Silicagel, im Verhältnis 1 : 1 vermischt mit Molekularsieb 5 Å (5 x 100 cm) und anschließend durch eine Säule mit Molekularsieb 4 Å (4 x 100 cm) geleitet. Die Molekularsiebe wurden von der Fa. Merck (Darmstadt) bezogen. Der Überdruck wurde mit einem weiteren Reduzierventil auf ca. 1,1 bar herabgesetzt und die Strömungsgeschwindigkeit in den Apparaturen durch Glaskapillaren auf 1 - 1,5 l/min begrenzt.

Fest-flüssige Substanzgemische wurden im Temperaturbereich von -50°C - +20°C unter Schutzgas mit einer Laborzentrifuge

(Macrofuge 6-4, Fa. Hereaus-Christ) mit Polyamideinsätzen für unsymmetrische Glasgeräte getrennt.

1.2. Physikalische Messungen und Analytik

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord Modell 297 (für Übersichtsmessungen im Bereich $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)

Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325

Verbindungen, die rasch mit Alkalihalogeniden abreagieren, wurden zwischen Silberhalogenidplatten in Nujol vermessen.

NMR-Spektren: Varian EM 360 (^1H)

Varian FT 80 (^{31}P)

JEOL FX 90 (^1H , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P)

Bruker WP 200 (^{31}P)

Die NMR-Spektren wurden im allgemeinen von gesättigten Lösungen aufgenommen. Bei ^1H -NMR-Spektren wurde meistens das Signal des Lösungsmittels als Standard, bei ^{15}N -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren ein externer Standard verwendet. Die Aufnahme einiger ^1H -NMR-Spektren erfolgte in undeuterten Lösungsmitteln mit Entkopplung des Lösungsmittelsignals (homo-gated-decoupling).

Molmasse-Bestimmungen: Mechrolab Dampfdruckosmometer, Modell 301 A

Atomabsorptionsspektren: Perkin-Elmer-AAS-Spektralphotometer 300

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für
anorganische Chemie der Universität München
(C-, H- und N-Analysen)

Dr. F. Pascher, Mikroanalytisches Labor, Bonn
(einige Pt-, C-, H-, O- und Cl-Analysen)

1.3. Ausgangsverbindungen

Die Edelmetallverbindungen wurden von Degussa (Frankfurt),
 HBF_4 -Etherat von Merck (Darmstadt), PMe_3 , PEt_3 (67 % in Iso-
propanol), PEt_3 und DPE von Strem (Newburyport, MA, USA), PPh_3
und $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ von Fluka (Neu-Ulm) bezogen. Trifluormethan-
sulfonsäure (Fluka, Neu-Ulm) wurde destilliert (43°C/Ölpumpen-
vakuum). Die Aminosäuren und ihre Ester-Hydrochloride stamm-
ten von den Firmen Fluka (Neu-Ulm), Merck (Darmstadt) und
Serva (Heidelberg). 95 % N-Glycin und 10 % N-Alanin wurden vom
VEB Berlin Chemie (Berlin-Adlershof) bezogen.

Die folgenden Platinverbindungen wurden nach Literaturmethoden
synthetisiert:

$\text{trans-Pt(PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ (230), Pt(DPE)Cl_2 (231), $\text{cis-Pt(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (232),
 $\text{trans-Pt(PPh}_3)_2\text{HCl}$ (233), $\text{Pt(PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (234), $[\text{Pt(PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ (235),
 $\text{Pt(PBu}_3)\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ (208) und $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H})_2$ (236-238).

Die Darstellung von $\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{cis}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$ (230a) wurde wie folgt modifiziert:

$\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$: 0 mmol $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ werden unter Stickstoff-atmosphäre in 25 ml Benzol mit 10 mmol PEt_3 (67 %ig in Iso-propanol) versetzt. Nach 2 h Rühren wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt und der Niederschlag abgefrittet. Nach Waschen mit Pentan wird aus 95 %igem Ethanol umkristallisiert. Ausb. ca. 60 %.

$\text{cis-Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$: 5.0 mmol $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ werden 30 min mit 10 mmol PBu_3 in 25 ml Benzol gerührt. Das Benzol wird abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen, wobei das trans-Isomere sowie wenig cis-Isomeres in Lösung gehen. Umkristallisiert wird aus Ethanol. Durch schockartiges Abkühlen einer Lösung des trans-Isomeren in Ethanol läßt sich weiteres $\text{cis-Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$ gewinnen.

2. Synthese der reaktiven Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen sind bis auf 3a-c und 5 sehr empfindlich gegenüber Wasser.

Die Zugabe von Trifluormethansulfonsäure sollte jeweils bei oder unterhalb von ca. -50°C erfolgen, weil diese Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von HTF liegt. Dadurch wird vermieden, daß die in Pentan schlecht lösliche HTF für den Platin-Komplex

als Lösungsmittel dient und dadurch Folgereaktionen wie z.B. Dimerisierung verursacht.

HTF und HBF_4 -Diethyletherat wurden mit im Volumen variablen Eppendorf-Pipetten, die mit Argon gespült waren, unter sorgfältiger Schutz-Begasung zur Reaktionsmischung gegeben.

Aquachloro[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]platin(II)-tetrafluorborat 1a

Zu einer Suspension von 670 mg (1.01 mmol) $\text{Pt}(\text{DPE})\text{Cl}_2$ in 10 ml Pentan werden 0.139 ml (1.00 mmol) HBF_4 -Etherat gegeben. Nach 24-stündigem Rühren werden nochmals 0.69 ml (0.50 mmol) HBF_4 -Etherat hinzugefügt. Die entstehende HCl wird in mit destilliertem Wasser gefüllten Waschflaschen aufgefangen und titriert. (Gef.: 90 % d. Th.). Nach weiteren 6 h wird die überstehende Lösung abzentrifugiert, das verbleibende weiße Pulver mit dreimal je 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BClF}_4\text{OP}_2\text{Pt}$	Ber. C 42.56 H 3.57
(733.8)	Gef. C 42.39 H 3.41

cis-Aquachlorobis(triethylphosphan)-platin(II)-tetrafluorborat 1b

575 mg (0.52 mmol) des dimeren $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\mu\text{Cl}]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ werden

in 10 ml Pentan mit 0.145 ml (1.04 mmol) HBF_4 -Etherat umgesetzt. Man rührt die Suspension für 24 h, zentrifugiert und wäscht mehrmals mit 10 ml-Portionen Pentan, bis das weiße Pulver nicht mehr ölig ist. Die Trocknung erfolgt im Hochvakuum.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{BClF}_4\text{OP}_2\text{Pt}$	Ber. C 24.21 H 5.64
(571.7)	Gef. C 23.95 H 5.36

cis-Chlorobis(triethylphosphan)(trifluormethansulfonato)-
platin(II) 2a

400 mg (0.80 mmol) $\text{cis-Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ werden in 20 ml Pentan suspendiert und bei -78°C mit 0.070 ml (0.80 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Das Gemisch wird 6 h bei -20°C gerührt. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}$	Ber. C 25.35 H 4.91
(615.9)	Gef. C 25.60 H 5.17

cis-Chlorobis(tributylphosphan)(trifluormethansulfonato)-
platin(II) 2b

Analog zur Vorschrift für 2a werden 280 mg (0.42 mmol) $\text{cis-Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 0.037 ml (0.42 mmol) Trifluormethansulfonsäure

zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt bei -20°C .

$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}$	Ber.	C 38.29	H 6.94
(784.2)	Gef.	C 38.25	H 6.77

cis-Chloro(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)-
platin(II) 2c

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt wie bei 2a. 1.37 g (1.73 mmol) cis-Pt(PPh₃)₂Cl₂ werden mit 0.152 ml (1.73 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 20 ml Pentan umgesetzt.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}$	Ber.	C 49.15	H 3.34
(904.2)	Gef.	C 48.26	H 3.48

Di-μ-chlorotetrakis(triethylphosphan)diplatin(II)-bis(trifluor-
methansulfonat) 3a aus 2a

200 mg (0.26 mmol) 2a werden in 2 ml Tetrahydrofuran 2 Tage gerührt. Die schwach grünliche Lösung wird abgegossen, das weiße Pulver mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: ca. 95 %.

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$	Ber.	C 25.35	H 4.91
(1231.8)	Gef.	C 25.34	H 5.10

Di-μ-chlorobis[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]diplatin(II)-bis(tetrafluorborat) 3b

Rühren von 1 in Diethylether führt ebenso zu 3b wie die Umsetzung von cis-Pt(DPE)Cl₂ mit 2 Mol-Äquivalenten HBF₄-Etherat in einem Diethylether-Pentan-Gemisch (50/50 vv). Aufarbeitung: Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum.

C ₅₂ H ₄₈ B ₂ Cl ₂ F ₈ P ₄ Pt ₂	Ber.	C 43.63	H 3.38
(1431.6)	Gef.	C 43.91	H 3.61

trans-cis-cis-Chlorohydridobis(triethylphosphan)bis(trifluormethansulfonato)platin(IV) 4a

1) Aus 2a:

1.68 g (2.72 mmol) 2a werden bei -50°C in 20 ml Pentan mit 0.239 ml (2.72 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man läßt das Gemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach 2 Tagen wird das Lösungsmittel abzentrifugiert und der weiße Rückstand 4 x mit je 20 ml Pentan gewaschen. 4a wird 6 h im Hochvakuum getrocknet.

C ₁₄ H ₃₁ ClF ₆ O ₆ P ₂ PtS ₂	Ber.	C 21.95	H 4.08
(766.0)	Gef.	C 22.09	H 4.32

Ebenso läßt sich 4a im Eintopf-Verfahren direkt aus Pt(PEt₃)₂Cl₂ mit 2 Mol-Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure darstellen.

2) Aus 3a:

In 20 ml Pentan werden 1.64 g 3a (1.30 mmol) bei -50°C mit 0.234 ml (2.66 mmol) Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. Das Gemisch wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Nach 18 h wird der Gasraum des Reaktionsgefäßes auf HCl-Gas untersucht (gef. ca. 15 Mol-% HCl). Das Pentan wird vom Rückstand abzentrifugiert und mit den 5 x 20 ml Pentan, mit denen das weiße Pulver gewaschen wurde, ebenfalls auf Säurespuren untersucht (gef.: < 5 %). 4a wird im Hochvakuum getrocknet.

$C_{14}H_{31}ClF_6O_6P_2PtS_2$	Ber.	C	21.95	H	4.08	O	12.53	Cl	4.63
(766.0)	Gef.	C	22.67	H	4.53	O	12.7	Cl	4.71

trans-cis-cis-Chlorohydrido-[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]-bis(trifluormethansulfonato)platin(IV) 4b

990 mg (1.49 mmol) $Pt(DPE)Cl_2$ werden bei -50°C in 20 ml Pentan suspendiert. Es werden unter heftigem Rühren 0.131 ml (1.49 mmol) Trifluormethansulfonsäure hinzugefügt. Anschließend wird für 18 h gerührt, wobei man die Temperatur auf -20°C steigen läßt. Nach erneutem Abkühlen auf -50°C werden nochmals 0.131 ml (1.49 mmol) HTF zugegeben. Die Mischung wird anschließend 18 h bei -20°C gerührt. Nach Abzentrifugieren des Pentans wird der Rückstand in der Kälte 5 mal mit 20 ml Pentan gewaschen und

8 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.

$C_{28}H_{25}ClF_6O_6P_2PtS_2$	Ber.	C 36.24	H 2.72
(928.1)	Gef.	C 36.60	H 2.78

cis-Chloro-[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)](trifluor-
methansulfonato)platin(II) 2d

Etwa 100 mg 4d werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Innerhalb von 4 Tagen scheiden sich große, farblose Kristalle ab. Diese werden von der überstehenden säurehaltigen Lösung abgossen und vorsichtig dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Beim Trocknen im Hochvakuum für ca. 18 h wird die Substanz mikrokristallin.

$C_{27}H_{24}ClF_3O_3P_2PtS$	Ber.	C 41.48	H 3.11
(778.0)	Gef.	C 40.78	H 3.45

Di-μ-Chlorobis-[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]diplatin(II)-
bis(trifluormethansulfonat) 3c aus 4b

400 mg 4b werden bei RT in 5 ml Diethylether für 24 h gerührt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert. Sie reagiert stark sauer, enthält Trifluormethansulfonat (IR-spektroskopisch nachgewiesen) und kein Platin (im AAS untersucht). Der weiße Rückstand wird 3 mal mit 10 ml Diethylether gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

$C_{54}H_{48}Cl_2F_6O_6P_4Pt_2S_2$	Ber.	C 41.48	H 3.11
(1556.0)	Gef.	C 40.35	H 3.03

trans-Hydrido(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)-
platin(II) 5a

280 mg (0.37 mmol) trans-Pt(PPh₃)₂HCl werden in 10 ml Pentan suspendiert und unter Rühren mit 0,057 ml (0,407 mmol) HBF₄-Etherat versetzt. Man läßt bis zur Beendigung der Gasentwicklung weiter-rühren (ca. 2 - 3 h), zentrifugiert, wäscht den weißen Rück-stand 3 mal mit 10 ml Pentan und trocknet ihn im Hochvakuum. Zur quantitativen Bestimmung der bei der Reaktion entstandenen Salzsäure wird diese in H₂O-gefüllte Waschflaschen eingeleitet und gegen NaOH titriert. (Verbrauch an NaOH: 0.34 mmol).

$C_{36}H_{31}BF_4P_2Pt$	Ber.	C 53.55	H 3.87
(807.5)	Gef.	C 53.50	H 3.85

Molgewichtsbestimmung im Aceton:

MG [Pt(PPh₃)₂H(CH₃C(O)CH₃)]⁺BF₄⁻: 865.6

1 : 1 Elektrolyt,	Ber.	MG 432.8
	Gef.	MG 401.1

Versuche zur Darstellung von trans-Hydrido(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)-platin(II) 5b

Trans-Pt(PPh₃)₂HCl wurde in Pentan suspendiert und bei -60°C mit 1 Mol-Äquivalent Trifluormethansulfonsäure versetzt. Nach 3 Tagen bei -20°C war die Reaktion beendet. Zentrifugiert und mit Pentan gewaschen wurde bei -20°C, getrocknet im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Bei einem Versuch konnten 30 Mol% entwickelte HCl durch Auffangen in H₂O und Titration gegen NaOH nachgewiesen werden, was einer Menge von 30 Mol% 5b im Gemisch entspricht.

In einem weiteren Versuch wurde die Menge an 5b ³¹P-NMR spektroskopisch zu ca. 65 Mol% bestimmt.

Da Auflösen des Produktgemischs zu Zersetzung führt, sind Reinigungsschritte zur Isolierung von sauberem 5b nicht möglich.

cis-cis-trans-Aquadihydrido(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)platin(IV)-tetrafluorborat 7

450 mg' (0.56 mmol) 5a werden in 20 ml Pentan suspendiert und auf -50°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 153 µl (1,12 mmol, 100 % Überschuß) HBF₄-Etherat hinzupipettiert. Anschließend wird 7d bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißes, feinkristallines Produkt entsteht. Von diesem wird

der Überstand abzentrifugiert, dann wird es 3 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum 10 h getrocknet. Der Überstand und die erste Waschlösung lassen sich durch Ausschütteln mit H_2O auf die Menge der unverbrauchten Tetrafluor borsäure untersuchen. Bei der Titration mit NaOH wurden 0.50 mmol HBf_4 ($\approx 90 \%$) in der wäßrigen Phase gefunden.

$C_{38}H_{34}B_2F_8OP_2Pt$	Ber.	C 47.34	H 3.75	Pt 21.4	O 1.74
(913.3)	Gef.	C 48.16	H 3.70	Pt 21.5	O 2.17
	Gef.	C 46.95	H 4.02		

Dihydridobis(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)-
platin(IV) 8

Als Reaktionsgefäß dient ein Schlenkrohr mit möglichst geringem Volumen. 0.761 g (1.02 mmol) $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ werden eingewogen, 20 ml Pentan hinzugefügt. Man kühlt auf $-50^\circ C$ ab und pipettiert unter heftigem Rühren 0.147 ml (2.01 mmol) Trifluormethansulfonsäure dazu. Anschließend wird der gesamte Gasraum mehrmals bis zum Sieden des Pentans evakuiert. Das Gemisch wird für 6 Tage bei $-20^\circ C$ der Reaktion überlassen. Vor Beginn der Isolierung von 8 wird der Inhalt des Gasraumes in eine evakuierte IR-Gasküvette überführt. Das entstandene hellgelbe mikrokristalline Produkt wird bei $-15^\circ C$ vom Überstand abzentrifugiert, 2 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Kühlbad bei $-15^\circ C$ ca. 10 h im Hochvakuum getrocknet.

Im Gasraum des Reaktionsgefäßes läßt sich IR-spektroskopisch neben Pentan Ethylen anhand seiner Rotations-Schwingungsbanden bei $950 - 1010 \text{ cm}^{-1}$ und $1520 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen.

8 ist äußerst hygroskopisch.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 43.31	H 3.25	Pt 18.5	O 12.1
(1055.8)	Gef.	C 43.22	H 3.24	Pt 17.8	O 11.8

cis-Bis(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)
platin(II) 9

8 spaltet bei RT über einen längeren Zeitraum hinweg sehr langsam H_2 ab, wobei das sehr hygroskopische 9 entsteht.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_6$	Ber.	C 44.84	H 2.97
(1017.8)	Gef.	C 44.09	H 3.36

all-trans-Ethylhydridobis(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)platin(IV) 10

In 20 ml Pentan werden 0.625 g (0.84 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ suspendiert. Nach Abkühlen auf -50°C werden 229.4 μl (1.68 mmol) HBF_4 -Etherat unter starkem Rühren hinzugefügt. Man rührt die Suspension für drei Tage bei -20°C , zentrifugiert und wäscht den Rückstand 6 mal mit je 20 ml Pentan. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgt bei -20°C im Hochvakuum. Das Produkt

kristallisiert mit je einem Mol-Äquivalent Diethylether und Wasser, die beide aus dem HBF_4 -Etherat stammen.

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$	Ber.	C 49.68	H 4.76	Pt 19.2	O 3.15
(1015.49)	Ges.	C 49.99	H 4.66	Pt 19.7	O 3.28

$(\alpha,1,2\text{-}\eta^3\text{-Triphenylmethyl})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin-tetrafluorborat } 12$

Man löst 350 mg (0.47 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 10 ml Methylenchlorid und fügt 465 mg (1.41 mmol) Triphenylmethyl-Tetrafluorborat hinzu. Es entsteht eine tiefdunkelrote Lösung, die sich innerhalb von 2 Stunden orange färbt. Mit 15 ml Diethylether wird ein hellgelber Niederschlag ausgefällt. Dieser wird aus Aceton, dann aus Aceton/Diethylether und schließlich aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert. Man erhält orange-farbene Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: ca. 70 %

$\text{C}_{55}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pt}$	Ber.	C 62.92	H 4.32
(1049.8)	Gef.	C 63.00	H 4.16

3. Synthese der kationischen Platin(IV)-Hydride und ihrer Reduktionsprodukte

Zur Synthese dieser Verbindungsgruppe wurden meist feste Platinverbindungen mit gasförmigen Substanzen umgesetzt. Wir verwen-

deten dafür häufig ein Schlenkrohr mit angesetztem, gebogenem Seiterarm (SRS). Der Boden wird mit dem festen Metallkomplex bedeckt und das flüssige Reagens in den Seitenarm eingebracht. Anschließend gelangt die Substanz durch Verdunsten bei Normal- oder Unterdruck in den Gasraum und kommt dadurch mit der Metallverbindung in Kontakt.

Bei den Umsetzungen, in denen ein Überschuß des gasförmigen Nukleophils Zersetzungsreaktionen bewirkt, wurde das Volumen des Reaktionsgefäßes so gewählt, daß die eingewogene Menge komplex stöchiometrisch mit der angebotenen Menge Gas ab-reagieren konnte. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsgefäß evakuiert und mit einer Mischung aus Argon und Nukleophil gefüllt, in der das Letztere seinem Partialdampfdruck entsprechend enthalten war.

(Acetonitril)dihydrido(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)-
platin(IV)-tetrafluorborat 13 aus 7

90 mg (0.10 mmol) 7 werden in ein Schlenkrohr mit einem Volumen von 20 ml eingewogen. Das Rohr wird evakuiert und mit Acetonitril belüftet (Dampfdruck bei 21°C ca. 90 mm Hg $\hat{=}$ ca. 0.1 mmol). Bereits nach einigen Minuten wird die Substanz dunkler und ölig. Nach 30 min wird das Reaktionsgefäß für 10 h auf 4°C gekühlt. Dann wird die Gasphase gegen Argon ausgetauscht und das Öl mit Pentan von -20°C ausgerührt. Es entsteht ein weißer kristalliner

Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Das abzentrifugierte Pentan ist säurefrei.

$C_{38}H_{35}B_2F_8NP_2Pt \times H_2O$	Ber.	C 47.82	H 3.91	N 1.47
(954.4)	Gef.	C 48.27	H 4.18	N 1.22

cis-cis-trans-(Acetonitril)dihydrido(tetrafluorborato)bis
(triphenylphosphan)platin(IV)-tetrafluorborat 13 aus 10

In ein 20 ccm fassendes Schlenkrohr werden 95 mg (95 μ mol) 10 gefüllt. Das Rohr wird evakuiert und mit Acetonitril belüftet (Dampfdruck bei 21°C: ca. 90 mm Hg $\hat{=}$ ca. 0.1 mmol). Innerhalb von 10 min verölt die Substanz und beginnt zu schäumen. Nach 1.5 h ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und 30 min im Hochvakuum getrocknet. Es entsteht eine hellgelbe, mikrokristalline Verbindung. Die Pentan-Waschlösungen sind säurefrei.

$C_{38}H_{35}B_2F_8NP_2Pt$	Ber.	C 48.76	H 3.77	N 1.49
(936.3)	Gef.	C 48.16	H 3.95	N 1.49

(Acetonitril)dihydrido(trifluormethansulfonato)bis(triphenyl-
phosphan)platin(IV)-trifluormethansulfonat 14

In ein 20 ccm fassendes Schlenkrohr werden 66 mg (0.065 mmol) 8 eingewogen. Das Rohr wird evakuiert und mit Acetonitril be-

lüftet (Dampfdruck bei 21°C: ca. 90 mm Hg $\hat{=}$ ca. 0.1 mmol). Nun wird das Reaktionsgefäß 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 5 d bei -25°C gehalten. Die inzwischen dunkler gelb gewordene mikrokristalline Substanz fällt analysenrein an.

$C_{40}H_{35}F_6NO_6P_2PtS_2$	Ber.	C 45.29	H 3.33	N 1.32
(1060.9)	Gef.	C 44.54	H 3.69	N 1.62

Dihydrido(pyridin)(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)-platin(IV)-trifluormethansulfonat 15

In ein kleines Schlenkrohr mit ca. 110 mg 8 wird ein Analysen-
gläschen mit einigen Tropfen auf -25°C vorgekühltem Pyridin
gegeben. Man hält das Reaktionsgefäß 21 h bei 0°C und entfernt
dann das Pyridin. Es entstehen farblose Mikrokristalle.

$C_{43}H_{37}F_6NO_6P_2PtS$	Ber.	C 47.00	H 3.93	N 1.27
(1098.9)	Gef.	C 45.98	H 3.71	N 1.65

Versuch zur Reduktion von 14 in Diethylether

80 mg (0.076 mmol) 14 werden 3 d in 6 ml Diethylether gerührt.
Dabei verölt die Substanz zuerst, nach einiger Zeit entstehen
farblose Kristalle. Die Substanz wird abgetrennt, mit weite-
ren 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die
vereinigten Etherlösungen werden mit H₂O ausgeschüttelt und

gegen NaOH titriert. Dabei lassen sich 0.04 mmol Protonen (ca. 50 Mol-%) nachweisen.

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{CH}_3\text{CN})]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$	Ber.	C 51.43	H 3.76	N 1.54
(910.8) <u>16b</u>				
$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$	Ber.	C 45.37	H 3.14	N 1.32
(1058.86) <u>17</u>				
50 Mol-% <u>16b</u> + 50 Mol-% <u>17</u>	Ber.	C 48.41	H 3.45	N 1.43
	Gef.	C 48.87	H 3.48	N 1.77

all-trans-Ethylhydrido(tetrafluorborato)(trimethylphosphan)-bis(triphenylphosphan)platin(IV)-tetrafluorborat 18

Ein SRS wird am Boden mit 185 mg (0.20 mmol) 10 und im Seitenarm mit 63 mg (0.20 mmol) AgJ(PMe₃) gefüllt. Das SRS wird evakuiert und der Seitenarm mit einer Bunsenbrennerflamme vorsichtig erhitzt, bis sich der gesamte Silberkomplex zu AgJ und gasförmigem PMe₃ zersetzt hat. Nach 18 h wird das Rohr mit Argon aufgefüllt.

Das Produkt kristallisiert, ebenso wie 10, mit einem Moläquivalent Diethylether. Es ist hellgelb und hygroskopisch.

$\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{F}_8\text{OP}_3\text{Pt}$	Ber.	C 50.34	H 5.16
(1073.6)	Gef.	C 50.95	H 4.55

all-trans-Ethylhydridobis(trimethylphosphan)bis(triphenylphosphan)platin(IV)-bis(tetrafluorborat) 19

Die Synthese wird nach derselben Methode durchgeführt wie die Darstellung von 18. Zum Einsatz im SRS kommen 195 mg (0.21 mmol) 10 und 130 mg (0.42 mmol) AgJ(PMe₃). Nachdem alles Silbersalz zersetzt worden ist, wird das Reaktionsgefäß für 28 h bei 0°C gehalten. Das gelbe, mikrokristalline Produkt wird im Hochvakuum bei -20°C getrocknet.

C ₄₄ H ₅₄ B ₂ F ₈ P ₄ Pt	Ber.	C 49.14	H 5.06
(1075.5)	Gef.	C 50.40	H 5.16

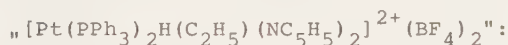
all-trans-Ethylhydridopyridin(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)platin(IV)-tetrafluorborat 20

In ein kleines Schlenkrohr werden ca. 200 mg 10 gefüllt. Dazu gibt man ein auf -25°C vorgekühltes Analysenfläschchen, das mit einigen Tropfen Pyridin gefüllt ist. Der Ansatz wird 3 h bei 0°C gehalten. Dann wird das Fläschchen mit Pyridin entfernt und der Komplex unter Argon gelegt. Das gelbe 20 ist sehr hygroskopisch.

C ₄₃ H ₄₁ B ₂ F ₈ NP ₂ Pt x 2 H ₂ O	Ber.	C 49.73	H 4.37	N 1.35
(1002.5)	Gef.	C 49.33	H 4.47	N 1.20

Umsetzung von 10 mit 2 Mol-Äquivalenten Pyridin

Der Seitenarm eines SRS, der am Boden mit ca. 100 mg 10 gefüllt wurde, wird von außen mit Trockeneis vorgekühlt und dann mit einigen Tropfen Pyridin beschickt. Man überläßt die Reaktanden für ca. 6 h bei 0°C oder für ca. 2 h bei Raumtemperatur der Reaktion. Das gelbe, kristalline Produkt wird vorsichtig für kurze Zeit getrocknet.



$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1081.5)	Ber.	C 53.31	H 4.29	N 2.59
--	------	---------	--------	--------



$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1053.5)	Ber.	C 52.45	H 4.02	N 2.66
	Gef.	C 51.09	H 3.85	N 2.63

all-trans-Ethylhydrido(1,2-η-Cyclooctadien)(tetrafluorborato)-bis(triphenylphosphan)platin(IV)-tetrafluorborat 23

Man füllt den Boden eines SRS mit ca. 100 mg 10 und gibt in den Seitenarm einige Tropfen COD. Nachdem man den Druck im Reaktionsgefäß etwas reduziert hat, läßt man die Reaktanden 2 Tage in Kontakt.

Das mikrokristalline Produkt riecht stark nach COD und muß in Gegenwart von gasförmigem COD aufbewahrt werden. Es kristallisiert mit einem Mol-Äquivalent Wasser.

$C_{46}H_{48}B_2F_8P_2Pt \times H_2O$	Ber.	C 52.64	H 4.80
(1049.6)	Gef.	C 51.84	H 4.76

Chloro[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)](triphenylphosphan)-
platin(II)-trifluormethansulfonat 24 aus 4b

200 mg (0.22 mmol) 4b werden in 10 ml Pentan suspendiert. Dazu gibt man 60 mg (0.23 mmol) PPh_3 und 4 Tropfen Diethylether. Man rührt 3 h, zentrifugiert und wäscht den Rückstand dreimal mit je 10 ml Diethylether. Die farblosen Mikrokristalle werden im Hochvakuum getrocknet.

$C_{45}H_{39}ClF_3O_3P_3PtS$	Ber.	C 51.95	H 3.78
(1040.3)	Gef.	C 51.30	H 3.94

4. Reaktionen der kationoiden Platin(II)-Komplexe 1 und 2

Chloro[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)](triphenylphosphan)-
platin(II)-trifluormethansulfonat 24 aus 2d

230 mg (0.35 mmol) $Pt(DPE)Cl_2$ werden bei Raumtemperatur in 5 ml Pentan mit 30 μ l (0.35 mmol) Trifluormethansulfonsäure für 20 h gerührt. Das Produkt wird 3 x mit 10 ml Pentan gewaschen und flüchtig getrocknet.

Man kühlt 8 ml trockenes Methylenchlorid auf $-30^\circ C$ und suspen-

diert darin das getrocknete Produkt. Durch Zugabe von 95 mg (0.36 mmol) PPh_3 entsteht sofort eine klare Lösung. Nach 1.5 h gibt man unter kräftigem Rühren 10 ml auf -20°C gekühlten Diethylether dazu. Nach kurzer Zeit fallen farblose Kristalle aus, die mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

Ber. C 51.95 H 3.78

Gef. C 51.10 H 4.04

trans-Ethyl(η^2 -ethylen)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluorborat 25

In eine auf -30°C gekühlte Suspension von 200 mg (0.25 mmol) 5a in 15 ml Diethylether wird bis zur Sättigung Ethylen eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Quecksilberventil verschlossen und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 4 Tagen wird die gelbliche Etherlösung abzentrifugiert, der weiße Rückstand 2 x mit 15 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Pt}$

Ber. C 55.63 H 4.55

(863.6)

Gef. C 55.48 H 4.52

cis-Chloro(thiocyanato)bis(triethylphosphan)platin(II) 26

260 mg (0.42 mmol) 2a in 2 ml Wasser werden mit einer wässrigen

Lösung von 50 mg (0.51 mmol) KSCN umgesetzt. 2a verölet sofort bei der Berührung mit Wasser. Nach einigen Minuten beginnt ein feinkristalliner Niederschlag aus der Lösung auszufallen. Dieser wird nach 1 h abgefrittet, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{13}H_{30}ClNP_2PtS$	Ber.	C 29.75	H 5.76	Smp. 152-160°C	(17
(524.9)	Gef.	C 30.18	H 5.71	Smp. 149-158°C	
$\nu(CN): 2120\text{ cm}^{-1}(\text{vs}), \nu(PtCl): 298\text{ cm}^{-1}(\text{s})$					

trans-Dicyanobis(triethylphosphan)platin(II) 27

550 mg (0.89 mmol) 2a werden zu einer Lösung von 390 mg (5.98 mmol) KCN in 5 ml Wasser gegeben. 2a verölet dabei sofort. Nach 2 Tagen sind aus der Lösung lange, farblose Nadeln auskristallisiert, die mit eiskaltem Wasser gut gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

$C_{14}H_{30}N_2P_2Pt$	Ber.	C 34.78	H 6.26	N 5.80
(483.4)	Gef.	C 34.22	H 6.07	N 5.61
$\nu(CN): 2120\text{ cm}^{-1} \quad \delta(^{31}P) = 19.15\text{ ppm}, J(PtP) = 2169\text{ Hz}$				
(d ₆ -Aceton/Aceton)				

cis-Chloro(η^2 -ethylen)bis(triethylphosphan)platin(II)-
trifluormethansulfonat 28

650 mg (1.06 mmol) 2a werden in 10 ml trockenem Diethylether bei -20°C suspendiert. Trockenem Ethylen wird bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt die Suspension 1 d bei -20°C und 3 d bei 0°C rühren, dekantiert das Lösungsmittel ab und trocknet die farblose Verbindung durch Überblasen mit Argon. 28 sollte unter einer Ethylenatmosphäre aufbewahrt werden. Es ist auch in festem Zustand sehr feuchtigkeitsempfindlich.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}$	Ber.	C 27.98	H 5.32
(643.99)	Gef.	C 26.50	H 5.54

μ -Quadratobis[cis-chlorobis(triphenylphosphan)platin(II)] 30

Eine wässrige Lösung von 0.5 mmol Dikalium-Quadrat ($57 \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4 + 56 \text{ mg KOH}$) wird zu $390 \text{ mg } (0.45 \text{ mmol})$ 2c gegeben und 4 Tage gerührt. Die Lösung, die Quadrat-Salze enthält, wird verworfen. Der Rückstand wird in 5 ml Aceton gerührt, von der leicht gelbliche Acetonlösung abgefrittet und 2 mal mit je 5 ml Aceton gewaschen.

Die vereinigten Acetonlösungen werden auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Mit Wasser wird die Fällung vervollständigt. Das feinkristalline Produkt wird mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 30 % der Theorie.

$C_{76}H_{60}Cl_2O_4P_4Pt_2$	Ber.	C 56.27	H 3.73
(1622.3)	Gef.	C 56.38	H 4.27

(N,O-Glycinato)bis(triethylphosphan)platin(II)-trifluormethan-
sulfonat 31a

Zu einer Lösung von 640 mg (5.68 mmol) Kalium-Glycinat in 15 ml dest. Wasser werden 700 mg (1.14 mmol) 2a gegeben. Nach 24-stündigem Rühren hat sich ein feiner weißer Niederschlag gebildet, der bei 0°C abgefrittet und mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Wasser erhält man große farblose Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: ca. 90 % d. Th.

$C_{15}H_{34}F_3NO_5P_2PtS$	Ber.	C 27.53	H 5.24	N 2.14
(654.5)	Gef.	C 27.40	H 5.17	N 2.26

(N,O-Alaninato)bis(triethylphosphan)platin(II)-trifluormethan-
sulfonat 31b

200 mg (0.33 mmol) 2a werden in 3 ml einer wäßrigen 0.3 molaren Kalium-Alaninat-Lösung suspendiert ($\hat{=}$ 124 mg, 0.1 mmol AlaOK). Man rührt das Gemisch für 24 h, wobei ein dichter weißer Niederschlag ausfällt, der bei 0°C abgefrittet, mit wenig eis-

kaltem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 95 % d. Th.

$C_{16}H_{36}F_3NO_5P_2PtS$	Ber.	C 28.74	H 5.43	N 2.09
(668.6)	Gef.	C 29.26	H 5.34	N 2.28

(N,O-Glycinato)bis(tributylphosphan)platin(II)-trifluor-
methansulfonat 31c

250 mg (0.32 mmol) 2b werden in eine Lösung von 113 mg (1.27 mmol) Kalium-Glycinat in 3 ml Wasser gegeben und 2 Tage gerührt. Der entstandene feine weiße Niederschlag wird abgefrittet und aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 95 % d. Th.

$C_{27}H_{58}F_3NO_5P_2PtS$	Ber.	C 39.41	H 7.11	N 1.70
(822.9)	Gef.	C 40.29	H 7.35	N 1.78

5. Reaktionen der Aminosäure-haltigen Platin(II)-Komplexe

Chloro(N,O-glycinato)(tributylphosphan)-platin(II) 32a, 32a(15N)

(N,O-Alaninato)chloro(tributylphosphan)-platin(II) 32b(15N)

Chloro(tributylphosphan)(N,O-valinato)-platin(II) 32c

32a-c lassen sich nach bekannter Methode (208) aus dem zwei-

kernigen $[\text{PtCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]_2$ mit trockenem (^{14}N)-Glycinat, (^{15}N)-Glycinat (95 %ig), (^{15}N)-Alaninat (10 %ig) oder Valinat in Ethanol darstellen.

32b(^{15}N) wurde aus Methanol, 32c aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

32a(^{15}N): Ausbeute: 70 % d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{PPT}$	Ber.	C 33.11	H 6.15	N 2.94
(507.8)	Gef.	C 33.93	H 6.42	N 2.71

32b(^{15}N): Ausbeute: 70 % d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{ClNO}_2\text{PPT}$	Ber.	C 34.58	H 6.38	N 2.71
(521.0)	Gef.	C 34.74	H 6.41	N 2.81

32c: Ausbeute: 80 % d. Th.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{ClNO}_2\text{PPT}$	Ber.	C 37.19	H 6.79	N 2.55
(549.0)	Gef.	C 37.32	H 7.27	N 2.67

Dichloro(glycylchlorid)(tributylphosphan)platin(II) 33, 35(^{15}N)

Zu einer Suspension von 350 mg (0.70 mmol) 32a in 10 ml Pentan werden innerhalb einer Stunde 0.052 ml (0.70 mmol) SOCl_2 in 25 ml Pentan getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 3 h gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt,

das hellgelbe Pulver zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 98 % d. Th.

$C_{14}H_{32}Cl_3NOPPt$	Ber.	C 29.93	H 5.56	N 2.49
(561.8)	Gef.	C 29.99	H 5.44	N 2.08

Die Darstellung von $\underline{\underline{33}}(\underline{\underline{^{15}N}})$ erfolgt analog aus $\underline{\underline{32a}}(\underline{\underline{^{15}N}})$.

$C_{14}H_{31}Cl_3NOPPt$	Ber.	C 29.88	H 5.55	N 2.66
(562.8)	Gef.	C 30.42	H 5.92	N 2.56

Dichloro(essigsäure-glycin-anhydrid)(tributylphosphan)-
platin(II) $\underline{\underline{34}}$

507 mg (1.00 mmol) $\underline{\underline{32a}}$ werden in 10 ml Pentan mit 0.09 ml (1.27 mmol) Acetylchlorid gerührt. Nach 24 h wird der Niederschlag zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_{34}Cl_2NO_3PPt$	Ber.	C 32.83	H 5.85	N 2.39
(585.4)	Gef.	C 31.95	H 5.55	N 2.60

Dichloro(glycin-methylester)(tributylphosphan)platin(II)
 $\underline{\underline{35}}$ $\underline{\underline{35}}(\underline{\underline{^{15}N}})$

Ca. 300 mg $\underline{\underline{33}}$ bzw. $\underline{\underline{33}}(\underline{\underline{^{15}N}})$ werden in 5 ml Methanol gelöst.

Nach 3 Tagen wird eine geringe Menge weißer Niederschlag abfiltriert, der spektroskopisch als 32a identifiziert wird (ca. 5 %). Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt, wobei ein gelbliches Öl zurückbleibt. Man rührt mehrmals mit 15 ml Pentan aus, bis eine reinweiße, mikrokristalline Substanz zurückbleibt, die im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: ca. 80 % d. Th.

<u>35</u> : $C_{15}H_{34}Cl_2NO_2Ppt$	Ber.	C 32.32	H 6.15	N 2.51
(557.3)	Gef.	C 32.77	H 6.68	N 2.56
<u>35</u> (<u>¹⁵N</u>):	Ber.	C 32.27	H 6.14	N 2.68
(558.3)	Gef.	C 32.24	H 6.47	N 2.73

(Alanin)dichloro(tributylphosphan)platin(II) 36(¹⁵N)

Der Versuch, aus 32b(¹⁵N) mit $SOCl_2$ in Pentan den zu 33 analogen Alanylchlorid-Komplex herzustellen, schlug fehl. Aus dem Verbindungsgemisch wird mit Diethylether 36(¹⁵N) herausgelöst, das durch Waschen mit 20 ml Diethylether/Pentan (1 : 1) und Trocknen im Hochvakuum gereinigt wird.

Ausbeute: ca. 20 % d. Th.

$C_{15}H_{34}Cl_2NO_2Ppt$	Ber.	C 32.32	H 6.15	N 2.60
(557.5)	Gef.	C 31.72	H 5.96	N 2.69

Tetrachloro(tributylphosphan)(valylchlorid)platin(IV) 37

Man löst 380 mg (0.70 mmol) 32c in 20 ml Methylenchlorid und fügt 625 mg (3.0 mmol) Phosphorpentachlorid hinzu. Es entsteht eine dunkelgelbe Lösung, die nach 24 h zur Trockne eingedampft wird. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Lösungen erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels gelbe Kristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 35 % d. Th.

$C_{17}H_{37}Cl_5NOPPt$	Ber.	C 30.26	H 5.53	N 2.07
(674.8)	Gef.	C 29.81	H 5.76	N 2.19

trans-Dichlorodi(L-alanyl-L-phenylalanin-tert.-butylester)-
platin(II) 38a

0.44 g (1.50 mmol) trans-PtCl₂(L-AlaOH)₂ werden in 25 ml Methylenchlorid suspendiert und mit 0.77 g (3.0 mmol) L-Phenylalanin-tert-butylester-Hydrochlorid, 0.35 g (3.0 mmol) N-Hydroxy-succinimid und 0.58 g (3.0 mmol) EDC^{*} versetzt. Dazu läßt man innerhalb von 3 h 0.42 ml (3.0 mmol) Triethylamin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, tropfen. Nach eintägigem Rühren wird vom Rückstand abfiltriert und die verbleibende Lösung zur Trockne eingeeengt. Man nimmt den Rückstand mit 5 ml CH₂Cl₂/Ethanol

* N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid

(3 : 2) auf und chromatographiert mit diesem Eluierungsmittel über eine Kieselgel-60-Säule.

Umkristallisiert aus Ethanol/Wasser

Ausbeute: ca. 50 %

$C_{32}H_{48}Cl_2N_4O_6Pt$	Ber.	C 45.17	H 5.70	N 6.59
(850.0)	Gef.	C 45.46	H 5.76	N 6.71

trans-Dichlorodi(L-valyl-L-alaninmethylester)platin(II) 38b

trans-Dichlorodi(L-valyl-L-valinmethylester)platin(II) 38c

trans-Dichlorodi(L-valyl-L-phenylalanin-tert.-butylester)-
platin(II) 38d

trans-Dichlorodi(L-Leucyl-L-phenylalanin-tert.-butylester)-
platin(II) 38e

Eine Suspension von 0.50 g (1.0 mmol) trans-PtCl₂(L-ValOH)₂ bzw. 0.53 g (1.0 mmol) trans-PtCl₂(L-LeuOH)₂ in 10 ml Methylenchlorid wird mit 2.0 mmol des betreffenden Aminosäureester-Hydrochlorids, 0.41 g (2.2 mmol) EDC und 0.34 g (2.2 mmol) N-Hydroxybenzotriazol versetzt. 0.28 ml (2.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Methylenchlorid werden innerhalb von 2 Stunden zuge-
tropft. Nach Abziehen des CH₂Cl₂ wird mit Aceton aus dem Rück-

stand der rohe Peptidester-Komplex herausgelöst und über Aluminiumoxid mit Ethanol (38b) bzw. Aceton (38c-e) als Eluierungsmittel chromatographiert.

Reinigung:

Das Eluat von 38b wird zur Trockne eingeeengt, mit Ethanol/Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Dabei wandert das gelbe Produkt in die organische Phase, aus der es durch Eindampfen des CH_2Cl_2 im Vakuum in Form eines feinkristallinen Pulvers in 35 %iger Ausbeute erhalten wird.

38c und 38e werden isoliert, indem die Aceton-Lösungen zur Trockne im Vakuum eingedampft werden. Die gelbe, öligen Rückstände werden aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und die anfallenden Kristalle im Vakuum gut getrocknet.

Ausbeuten: 25 % (38c), 48 % (38e)

38d fällt nach Abziehen des Aceton ohne weitere Reinigung in 57 %iger Ausbeute analysenrein an.

<u>38b</u> : $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (670.6)	Ber.	C 32.24	H 5.42	N 8.36
	Gef.	C 32.69	H 5.55	N 8.36
<u>38c</u> : $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (726.7)	Ber.	C 36.36	H 6.12	N 7.71
	Gef.	C 36.00	H 6.52	N 7.41
<u>38d</u> : $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (907.0)	Ber.	C 47.67	H 6.24	N 6.18
	Gef.	C 48.22	H 6.16	N 6.05
<u>38e</u> : $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (935.0)	Ber.	C 48.81	H 6.48	N 5.99
	Gef.	C 49.38	H 6.64	N 6.14

Herrn Prof. Dr. E. Wunsch und Herrn Dr. G. Bovermann, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danke ich herzlich für die Ausführung der Racemisierungs-Tests der vom Komplex abgespaltenen Aminosäuren.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Halpern, Acc. Chem. Res. 3, 386 (1970) und dort zitierte Literatur
- 2) L. Vaska, Acc. Chem. Res. 1, 335 (1968) und dort zitierte Literatur
- 3) H.L.M. van Gaal, J.G.M. van der Linden, Coord. Chem. Rev. 47, 41 (1982)
- 4) J.U. Mondal, D.M. Blake, Coord. Chem. Rev. 47, 205 (1982)
- 5) D.M. Blake, M. Kubota, Inorg. Chem. 9, 989 (1970)
- 6) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 7) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711
- 8) L. Vaska, J.W. DiLucio, J. Am. Chem. Soc. 84, 679 (1962)
- 9) A.J. Deeming, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1969, 1128
- 10) A.J. Deeming, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1969, 1802
- 11) J.P. Collman, W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc. 88, 180 (1966)
- 12) J.P. Collman, W.R. Roper, Adv. Organomet. Chem. 7, 53 (1968)
- 13a) J.P. Collmann, Acc. Chem. Res. 1, 136 (1968)
- 13b) C.A. Reed, W.R. Roper, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1370
- 14) J. Burgess, M.J. Hacker, R.D.W. Kemmitt, J. Organomet. Chem. 72, 121 (1974)
- 15) R.G. Pearson, W.R. Muir, J. Am. Chem. Soc. 92, 5519 (1970)
- 16) M.C. Ball, J.M. Pope, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1802
- 17) P.B. Chock, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 88, 3511 (1966)
- 18) R.S. Drago, M.S. Nozari, R.J. Klinger, C.S. Chamberlain, Inorg. Chem. 18, 1254 (1979)
- 19) J.P. Collman, C.T. Sears, Jr., Inorg. Chem. 7, 27 (1968)
- 20) L. Vaska, D.L. Catone, J. Am. Chem. Soc. 88, 5324 (1966)
- 21) M.A. Bennett, R.J.H. Clark, D.L. Milner, Inorg. Chem. 6, 1647 (1967)

- 22) D. Strobe, D.F. Shriver, Inorg. Chem. 13, 2652 (1974)
- 23) B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. 115, 2271 (1982)
- 24) G. Garzon, Eclectica Quim. 1979, 29
- 25) C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy, A. Pidcock, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 58
- 26) D.M. Blake, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 815
- 27) H. Bauer, Dissertation, Universität München 1984
- 28) G.W. Parshall, Acc. Chem. Res. 3, 139 (1970)
- 29) M.A. Bennett, D.L. Milner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 581
- 30) M.A. Bennett, D.L. Milner, J. Am. Chem. Soc. 91, 6983 (1969)
- 31) D.E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977)
- 32) S. Ahrland, J. Chatt, J. Chem. Soc. 1957, 1379
- 33) R.J. Cross, F. Glockling, J. Chem. Soc. A 1965, 5422
- 34) J. Chatt, S.A. Butler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 501
- 35) C.R. Kistner, D.A. Drew, J.R. Doyle, G.W. Rausch, Inorg. Chem. 6, 2036 (1967)
- 36) J.K. Jawad, R.J. Puddephatt, J. Organomet. Chem. 117, 297 (1976)
- 37) J.K. Jawad, R.J. Puddephatt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1466
- 38) P.K. Monaghan, R.J. Puddephatt, Inorg. Chim. Acta 76, L 237 (1983)
- 39) P.K. Monaghan, R.J. Puddephatt, Inorg. Chim. Acta 65, L 59 (1982)
- 40) J. Halpern, C.D. Falk, J. Am. Chem. Soc. 87, 3523 (1965)
- 41) D.W.W. Anderson, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 854
- 42) R.S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. 1961, 273
- 43) F. Cariati, R. Ugo, F. Bonati, Inorg. Chem. 5, 1128 (1966)
- 44) D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. LaMonica, S. Cenini, F. Conti, F. Bonati, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 524
- 45) P.B. Tripathy, D.M. Roundhill, J. Organomet. Chem. 24, 247 (1970)
- 46) R. Ugo, G. LaMonica, S. Cenini, A. Segre, F. Conti, J. Chem. Soc. A 1971, 522
- 47) D.M. Roundhill, P.B. Tripathy, B.W. Renoe, Inorg. Chem. 10, 727 (1971)

- 48) R. Ugo, Coord. Chem. Rev. 3, 319 (1968)
- 49) J.P. Birk, J. Halpern, A.L. Pickard, J. Am. Chem. Soc. 90, 4491 (1968)
- 50) z.B. D.M. Barlex, R.D.W. Kemmitt, G.W. Littlecote, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 613
- 51) z.B. W. Beck, F. Götzfried, M.W. Chen, Chem. Ber. 111, 3719 (1978)
- 52) P. Fitton, M.P. Johnson, J.E. McKeon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 6
- 53) A.J. Layton, R.S. Nyholm, G.A. Pneumatikakis, M.L. Tobe, Chem. & Ind. 1967, 465
- 54) C. Eaborn, A. Pidcock, B.R. Steele, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 767
- 55) J.L. Peterson, T.E. Nappier Jr., D.W. Meek, J. Am. Chem. Soc. 95, 8195 (1973)
- 56) J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1006
- 57) M. Green, J.A.K. Howard, J. Proud, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, C.A. Tsipis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 671
- 58) M. Ciriano, M. Green, J.A.K. Howard, J. Proud, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, C.A. Tsipis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 801
- 59) S. Yamazaki, Inorg. Chem. 21, 1638 (1982)
- 60) I.M. Blacklaws, L.C. Brown, E.A.V. Ebsworth, F.J.S. Reed, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 877
- 61) I.M. Blacklaws, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 753
- 62) B. Olgemöller, L. Olgemöller, W. Beck, Chem. Ber. 114, 2971 (1981)
- 63a) S.H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974)
- 63b) N. Sonoda, S. Araki, T. Oninshi, T. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1985 (1974)
- 64) z.B. K. Richter, E.O. Fischer, C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 122, 187 (1976)
E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs, F.R. Kreißl, Chem. Ber. 111, 2765 (1968)
W. Beck, K. Schlöter, Z. Naturforsch. 33b, 1214 (1978)
M. Green, H.P. Kirsch, F.G.A. Stone, A.J. Welch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1755

- 65) U. Nagel, H. Bauer, Chem. Ber., in Vorbereitung
- 66) J.M. Mayer, E.H. Abbott, Inorg. Chem. 22, 2774 (1983)
- 67) N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrance, A.M. Sargeson, Inorg. Chem. 20, 470 (1981)
- 68) P.A. Lay, R.H. Magnuson, J. Sen, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 104, 7658 (1982)
- 69) O.P. Anderson, A.B. Packard, Inorg. Chem. 18, 1129 (1979)
- 70) P.M. Druce, M.F. Lappert, P.N.K. Riley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 486
- 71) vgl. z.B. E.W. Abel, J.P. Tyfield, Adv. Organomet. Chem. 8, 117 (1970)
M.A. Haas, Organomet. Chem. Rev., Sect. A4, 307 (1967)
- 72a) J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1705
- 72b) J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, Inorg. Chem. 19, 2299 (1980)
- 73) M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, Inorg. Chem. 11, 1269 (1972)
- 74) A.B. Goel, S. Goel, Inorg. Chim. Acta 59, 237 (1982)
- 75) R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, J. Organomet. Chem. 112, 105 (1976)
- 76) R. Uson, P. Royo, J. Gimeno, J. Organomet. Chem. 72, 299 (1974)
- 77) J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 2246
- 78) R. Roulet, R. Vouillamoz, Helv. Chim. Acta 57, 2139 (1974)
- 79) G. Van Koten, K. Timmer, J.G. Noltes, A.L. Spek, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 250
- 80) A.F.M.J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 467
- 81) P.M. Druce, M.F. Lappert, P.N.K. Riley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 438
- 82) P.M. Treichel, K.P. Wagner, W.J. Knebel, Inorg. Chim. Acta 6, 674 (1972)

- 83) C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy, A. Pidcock, J. Organomet. Chem. 55, C 68 (1973)
- 84) W. Beck, P. Kreutzer, K. v. Werner, Chem. Ber. 104, 528 (1971)
- 85) W.P. Fehlhammer, A. Mayr, A. Stolzenberg, Angew. Chem. 91, 661 (1979), Int. Ed. Engl. 18, 626 (1979)
- 86) O.J. Scherer, H. Jungmann, J. Organomet. Chem. 228, C 61 (1982)
- 87) D. Strobe, D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 95, 8197 (1973)
- 88) H. Werner, H.J. Kraus, J. Organomet. Chem 204, 415 (1981)
- 89) A. Avshu, R.J. O'Sullivan, A.W. Parkins, N.W. Alcock, R.M. Countryman, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1619
- 90) A.J. Mukhedkar, M. Green, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 947
- 91) J.E. Bentham, E.A.V. Ebsworth, Inorg. Nucl. Chem. Lett 6, 671 (1970)
- 92) J.E. Bentham, E.A.V. Ebsworth, *ibid.* 145
- 93) J.E. Bentham, E.A.V. Ebsworth, S. Craddock, J. Chem. Soc. A 1971, 587
- 94) A.F. Clemmitt, F. Glocklin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 705
- 95) A.F. Clemmitt, F. Glocklin, J. Chem. Soc. A 1971, 1164
- 96) D.W.W. Anderson, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2370
- 97a) z.B. A.J. Deeming, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1848
- b) H.C. Clark, H. Kurosawa, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 957
- c) R.R. Green, J.C. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 3047
- 98) T. Miyamoto, J. Organomet. Chem. 134, 335 (1977)
- 99) z.B. B.J. Hathway, D.G. Holah, A.E. Underhill, J. Chem. Soc. 1962, 2444.
- L.M. Vallarino, W.E. Hill, J.V. Quagliano. Inorg. Chem. 4, 1598 (1965)
- D. M. Brown, R.H. Nuttal, J. McAvoy, D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. A 1966, 892
- M.R. Rosenthal, R.S. Drago, Inorg. Chem. 5, 492 (1966)
- D.S. Brown, J.D. Lee, B.G.A. Melsom, Acta Cryst. B 24, 730 (1968)

- 100) H. Nakai, Bull. Chem. Soc. Japan 56, 1637 (1983)
- 101) R.G. Goel, R.C. Srivastava, J. Organomet. Chem. 204, C 13 (1981)
- 102) R.S. Paonessa, W.C. Trogler, Inorg. Chem. 22, 1038 (1983)
- 103) G. Bracher, D.M. Grove, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi, Angew. Chem. 91, 169 (1979), Int. Ed. Engl. 18, 155 (1979)
- 104) P. Boron, A. Musco, L.M. Venanzi, Inorg. Chem. 21, 4192 (1982)
- 105) G.G. Mather, A. Pidcock, G.J.N. Rapsey, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2095
- 106) H.C. Clark, H. Kurosawa, J. Organomet. Chem. 36, 399 (1972)
- 107) J.H. Nelson, H.B. Jonassen, D.M. Roundhill, Inorg. Chem. 8, 2591 (1969)
- 108) D.P. Arnold, M.A. Bennett, Inorg. Chem. 23, 2110 (1984)
- 109) D.M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publ. Ltd.) London, 1967
- 110) P.G. Leviston, M.G.H. Wallbridge, J. Organomet. Chem. 110, 271 (1976)
- 111) T. Yoshida, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 99, 2134 (1977)
- 112) B. Olgemöller, W. Beck, Inorg. Chem. 22, 997 (1983)
- 113) J.P. Birk, J. Halpern, A. Pickard, Inorg. Chem. 7, 2672 (1968)
- 114) F.G.A. Stone, J. Ashley-Smith, M. Green, J. Chem. Soc. A 1970, 3161
- 115) D.M. Roundhill, Adv. Organomet. Chem. 13, 273 (1975)
- 116) K. Thomas, J.T. Dumler, B.W. Renoe, C.J. Nyman, D.M. Roundhill, Inorg. Chem. 11, 1795 (1972)
- 117) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 28, C 37 (1971)
- 118) S.E. Rasmussen, R.A. Mariezcurrena, Acta Chem. Scand. 27, 2678 (1973)
- 119) J. Chatt, C. Eaborn, P.N. Kapoor, J. Chem. Soc. A 1970, 881
- 120) P. Foley, G.M. Whitesides, Inorg. Chem. 19, 1402 (1980)
- 121) H.C. Clark, H. Kurosawa, Inorg. Chem. 11, 1275 (1972)
- 122a) J.D. Ruddick, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1969, 2801
- 122b) J.D. Ruddick, B.L. Shaw, *ibid.* 2964

- 123a) H.C. Clark, L.E. Manzer, *Inorg. Chem.* 11, 2749 (1972)
- 123b) A.J. Cheney, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3549
- 124) z.B. a) H.C. Clark, L.E. Manzer, *Inorg. Chem.* 12, 362 (1973)
b) A.J. Cheney, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3545
- 125) J.D. Ruddick, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 1135
- 126) G.W. Rice, R.S. Tobias, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 994
- 127) G.W. Rice, R.S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2141 (1977)
- 128) T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* 65, 275 (1974)
- 129) S.F.A. Kettle, *J. Chem. Soc.* 1965, 6664
- 130) K.A. Azam, M.P. Brown, S.J. Cooper, R.J. Puddephatt, *Organometallics* 1, 1183 (1982)
- 131) S. Komiya, Y. Morimoto, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Organometallics* 1, 1528 (1982)
- 132a) J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1959, 705
- 132b) J. Chatt, B.L. Shaw, *ibid.* 4020
- 133) B. Wozniak, J.D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3116
- 134) W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 533
- 135) M.P. Brown, R.J. Puddephatt, C.E.E. Upton, *J. Organomet. Chem.* 49, C 61 (1973)
- 136) G.M. Whitesides, J.F. Gaasch, E.R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5258 (1972)
- 137a) B. Bogdanovic, H. Bönnemann, G. Wilke, *Angew. Chem.* 78, 591 (1966)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 582 (1966)
- 137b) G. Wilke, H. Schott, *Angew. Chem.* 78, 592 (1966), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 583 (1966)
- 138a) R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechter, *Chem. Ber.* 94, 766 (1961)
- 138b) R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.* 96, 3103 (1963)
- 138c) P.M. Maitlis, *Organometallic Chemistry of Palladium*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1971, S. 176

- 139a) B.L. Shaw, G. Shaw, J. Chem. Soc. A 1971, 3533
139b) B.E. Mann, B.L. Shaw, G. Shaw, J. Chem. Soc. A 1971, 3536
140a) R.B. King, A. Fronzaglia, J. Am. Chem. Soc. 88, 709 (1966)
140b) F.A. Cotton, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 90, 1339 (1969)
141a) A. Sonoda, B.E. Mann, P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 108
141b) A. Sonoda, P.M. Bailey, P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 346
141c) B.E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 338
142) B.E. Mann, A. Musco, J. Organomet. Chem. 181, 439 (1979)
143) E.L. Muetterties, F.J. Hirsekorn, J. Am. Chem. Soc. 96, 7920 (1974)
144) Comprehensive Organomet. Chemistry, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, New York, 1982, F.R. Hartley Platinum, Bd. 6
145) D.J. Gulliver, W. Levason, Coord. Chem. Rev. 46, 1 (1982)
146) G. Ferguson, M. Parvez, P.K. Monaghan, R.J. Puddephatt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 267
147) G.G. Messmer, E.L. Amma, Inorg. Chem. 5, 1775 (1966)
148) L. Aslanov, R. Mason, A.G. Wheeler, P.O. Whimp, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 30
149a) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, J.R. Knight, M.G. Norton, B.F. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2220
149b) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, S.R. Haddock, J.R. Knight, F.J.S. Reed, B.F. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 523
149c) D.M. Adams, P.J. Chandler, J. Chem. Soc. A 1967, 1009
N.M.N. Gowda, G.K.N. Reddy, Aust. J. Chem. 27, 2557 (1974)
150) J.T. Dumlér, D.M. Roundhill, J. Organomet. Chem. 30, C 35 (1971)
151) M.P. Brown, R.J. Puddephatt, C.E.E. Upton, S.W. Lavington, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1613
152) H. Lehmkuhl, Bull. Soc. Chim. Fr. 3-4, II-87 (1981)
153) M.J. Church, M.J. Mays, J. Chem. Soc. A 1968, 3074
154) M.J. Church, M.J. Mays, *ibid.* 1970, 1938

- 155a) L. Vaska, J. Am. Chem. Soc. 88, 4100 (1966)
- 155b) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, 1945
- 156a) R.G. Pearson, Inorg. Chem. 12, 712 (1973)
- 156b) R.H. Crabtree, M.W. Davies, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic, Inorg. Chim. Acta 72, 223 (1983)
- 157) W.A. Henderson, Jr., S.A. Buckler, J. Am. Chem. Soc. 82, 5794 (1960)
- 158) E.J. Rosenbaum, C.R. Sandberg, J. Am. Chem. Soc. 62, 1622 (1940)
- 159) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims, H.D. Kaesz, Tetrahedron 20, 449 (1964)
- 160) J. Kozelka, H.-P. Lüthi, E. Dubler, R.W. Kunz, Inorg. Chim. Acta 86, 155 (1984)
- 161) A.J. Carty, Inorg. Chem. 15, 1956 (1976)
- 162) K.W. Egger, J. Organomet. Chem. 24, 501 (1970)
- 163a) P.S. Braterman, R.J. Cross, Chem. Soc. Rev. 1973, 271
- 163b) P.S. Braterman, R.J. Cross, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 657
- 164) B. Olgemöller, Dissertation, München 1979
- 165a) R.L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979)
- 165b) C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970, 2753
- 165c) G. Yagupsky, C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970 1392
- 165d) R.F. Heck, D.S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 83, 4023 (1961)
- 166a) B.R. James, Homogeneous Hydrogenation, Wiley, New York, 1973
- 166b) B.R. James, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1979)
- 166c) F.M. Jardine, J.A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1967, 15
- 166d) J.P. Candlin, A.R. Oldham, Discuss. Faraday Soc. 46, 60 (1968)
- 167) F.N. Tebbe, G.W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 93, 3797 (1971)
- 168) A. Sen, T.-W. Lai, Organometallics 1, 415 (1982)
- 169a) G. Oehme, H. Pracejus, Tetrahedr. Lett. 1979, 343
- 169b) K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, Tetrahedr. Lett. 1977, 2957
- 170) N.G. Connelly, P.T. Draggett, M. Green, J. Organomet. Chem. 140, C 10 (1977)

- 171a) J. Chatt, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1962, 318
171b) J. Chatt, B.L. Shaw, *ibid.* 5075
172) R. Cramer, R.V. Lindsay, J. Am. Chem. Soc. 88, 3534 (1966)
173) H.C. Clark, C.R. Jablonski, Inorg. Chem. 13, 2213 (1974)
174a) J. Chatt, R. Coffey, A. Gough, D.T. Thompson, J. Chem. Soc. A 1968, 190
174b) M.L.H. Green, D.J. Johnes, Adv. Inorg. Radiochem. 7, 121 (1965)
174c) H.C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani, T.A. Weil, Inorg. Chem. 13, 1541 (1974)
175a) M.H. Chisholm, H.C. Clark, D.H. Hunter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1971, 809
175b) M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, Inorg. Chem. 12, 991 (1973)
176) W.J. Cherwinski, H.C. Clark, Inorg. Chem. 10, 2263 (1971)
177) F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, T.E. Haas, Inorg. Chem. 1, 565 (1962)
178) A. Sabatini, I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 1665 (1965)
179) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, J. Chem. Soc. A 1966, 1462
180a) M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 79 (1951)
180b) J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939
181) C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. A 1970, 1653
182) T. Kinugasa, M. Nakamura, H. Yamada, A. Saika, Inorg. Chem. 7, 2649 (1968)
183a) J.H. Nelson, K.S. Wheelock, L.C. Cusachs, H.B. Jonassen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1019
183b) J.H. Nelson, K.S. Wheelock, L.C. Cusachs, H.B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc. 91, 7005 (1969)
184) T. Ziegler, A. Rank, Inorg. Chem. 18, 1558 (1979)
185) J.G. Norman, Jr., Inorg. Chem. 16, 1328 (1977)

- 186a) M.I. Gel'fman, N.M. Karpinskaya, V.V. Razumovskii, J. Russ. Inorg. Chem. 15, 1438 (1970)
- 186b) M.I. Gel'fman, N.M. Karpinskaya, V.V. Razumovskii, *ibid.* 1643
- 187) D.G. Cooper, J. Powell, Inorg. Chem. 15, 1959 (1976)
- 188) L. Maresca, G. Natile, G. Rizzardi, Inorg. Chim. Acta 38, 53 (1980)
- 189) A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, L. Maresca, G. Natile, G. Rizzardi, Cryst. Struct. Commun. 8, 689 (1979)
- 190a) R. Spagna, L. Zambonelli, J. Chem. Soc. A 1971, 2544
- 190b) P. Mura, R. Spagna, G. Ughetto, L. Zambonelli, J. Cryst. Mol. Struct. 7, 265 (1978)
- 191a) A.R. Brause, F. Kaplan, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc. 89, 2661 (1967)
- 191b) C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. A 1969, 53
- 191c) M. Green, R.B.L. Osborn, A.J. Reed, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 2525
- 192) E.O. Fischer, K. Ůfele, Angew. Chem. 77, 76 (1962)
- 193) L. Maresca, G. Natile, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 40
- 194) L. Maresca, G. Natile, J. Am. Chem. Soc. 104, 7661 (1982)
- 195) L. Maresca, G. Natile, G. Rizzardi, Inorg. Chim. Acta 38, 137 (1980)
- 196) R. West, H.Y. Niu, J. Am. Chem. Soc. 85, 2589 (1963)
- 197) W.M. McIntyre, M.S. Werkema, J. Chem. Phys. 40, 3563 (1964)
- 198a) M. Habenschuss, B.C. Gerstein, J. Chem. Phys. 61, 852 (1974)
- 198b) J.A.C. van Ooijen, J. Reedijk, Abstr. of Papers, XVIII. Intern. Conference on Coord. Chem. Prag, 1978, 95¹
- 199) H. Toftlund, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 837
- 200) O. Simonsen, H. Toftlund, Inorg. Chem. 20, 4044 (1981)
- 201) G. Doyle, K.A. Eriksen, M. Modrick, G. Ansell, Organometallics 1 1613 (1982)
- 202) K. Raab, Dissertation, München 1984

- 203a) F.R. Hartley, The Chemistry of Palladium and Platinum.
Applied Science Publishers. London 1973, S. 205 ff und
dort zitierte Literatur
- 203b) W. Beck in Transition Metal Chemistry, Herausgeber A. Müller
und E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 204a) B. Purucker, W. Beck, Z. Naturforsch. B 27, 1140 (1972)
- 204b) W. Beck, B. Purucker, E. Strissel, Chem. Ber. 106, 1781 (1973)
- 204c) W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seiden-
berger, G. Ruckdeschel, Z. Naturforsch. B 31, 832 (1976)
- 205) z.B. a) G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm 49, 21 (1892)
b) L.M. Volsthein, G.G. Motyagina, Russ. J. Inorg. Chem. 5,
840 (1960)
c) L.M. Volsthein, Sov. J. Coord. Chem. 1, 483 (1975) und dort
zitierte Literatur
- 206) T.G. Appleton, J.R. Hall, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983,
911
- 207a) S. Akabori, K. Okawa, M. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan 29,
608 (1956)
- 207b) M. Sato, K. Okawa, S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Japan 30,
937 (1957)
- 208) W. Beck, M. Girnth, Chem. Ber. 109, 965 (1976)
- 209) E. Ambach, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. 116, 659 (1983)
- 210) L.M. Volsthein, I.O. Volodina, Russ. J. Inorg. Chem. 5, 949
(1960)
- 211) W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel,
H. Zippel, H. Seidenberger, G. Wappes, H. Schönenberger, Chem.
Ber. 115, 2256 (1982)
- 212) B. Purucker, W. Beck, Chem. Ber. 107, 3476 (1974)
- 213) J.A. Kieft, K. Nakamoto, J. Inorg. Nucl. Chem. 29,
2561 (1967)

- 214) W.G. Jackson, A.M. Sargeson, P.A. Tucker, A.D. Watson, J. Am. Chem. Soc. 103, 533 (1981)
- 215a) A.J. Saraceno, I. Nakagawa, S. Misuzushima, C. Curran, J.V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 80, 5018 (1958)
- 215b) I. Nakagawa, R.J. Hooper, J.L. Walter, T.J. Lane, Spectrochim. Acta 21, 1 (1965)
- 215c) J.F. Jackovitz, J.A. Durkin, J.L. Walter, Spectrochim. Acta 23 A, 67 (1967)
- 216) P.S. Pregosin, H. Omura, L.M. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 95, 2047 (1973)
- 217) J.S. Kerrison, P.J. Sadler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 86
- 218) H. Motschi, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi, Helv. Chim. Acta 62, 667 (1979)
- 219) H. v.d. Poel, G. van Koten, D.M. Grove, P.S. Pregosin, K.A. Ostoja-Starzewski, Helv. Chim. Acta 64, 1174 (1981)
- 220) H. Motschi, P.S. Pregosin, Inorg. Chim. Acta 40, 141 (1980)
- 221) E. Ambach, Dissertation, München 1983
- 222) M. Girnth-Weller, Dissertation, München 1978
- 223) J.P. Greenstein, M. Winitz, Chemistry of the Amino-Acids Vol. 2, Wiley, New York, 1961
- 224) B. Purucker, Dissertation, München 1973
- 225) M. Castillo, A. Romero, E. Ramirez, Transition Met. Chem. 8, 262 (1983)
- 226a) J.C. Sheehan, J. Preston, P.A. Cruickshank, J. Am. Chem. Soc. 87, 2492 (1965)
- 226b) M.E. Addy, G. Steinmann, M.F. Malette, Biochim. Biophys. Acta 295, 385 (1973)
- 226c) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 15, 4. Auflage, G. Thieme, Stuttgart 1974
- 227) W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo de Castro, L. Olgemöller, B. Purucker, Chem. Ber., im Druck
- 228) H. Frank, G.J. Nicholson, E. Bayer, Angew. Chem. 90, 396 (1978)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 363 (1978)
H. Frank, G.J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr. Sci. 15, 174 (1977)

- 229a)Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973
229b)"Trocknen im Labor", Broschüre aus der Reihe "Reagenzien"
der Firma E. Merck, Darmstadt
230a)K.A. Jensen, Z. Anorg. Allgem. Chemie 229, 225 (1936)
230b)Inorg. Synth.XIII, 27 (1972)
231a)A.D. Westland, J. Chem. Soc. 1965, 3060
231b)T.G. Appleton, M.A. Bennett, B. Tomkins, J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 1976, 439
232) L. Malatesta, C. Cariello, J. Chem. Soc. 1958, 2323
233a)J.C. Bailar, Jr., Hiroshi Itatani, Inorg. Chem. 4, 1618 (1965)
233b)A.F. Clemmitt, F. Glocklin, J. Chem. Soc. A 1969, 2163
233c)J. Chatt, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. 1962, 5082
234) U. Nagel, Chem. Ber. 115, 1998 (1982)
235) J. Chatt, R.G. Wilkins, J. Chem. Soc. 1952, 273
236) L.M. Volsthein, L.S. Anokhova, Russ. J. Inorg. Chem. 8,
1072 (1963)
237) L.M. Volsthein, G.D. Zegzhda, Russ. J. Inorg. Chem. 7, 5 (1962)
238) L.M. Volsthein, I.O. Volodina, Russ. J. Inorg. Chem. 5, 17 (1960)

Zusammenfassung

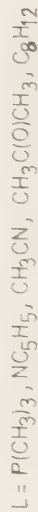
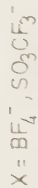
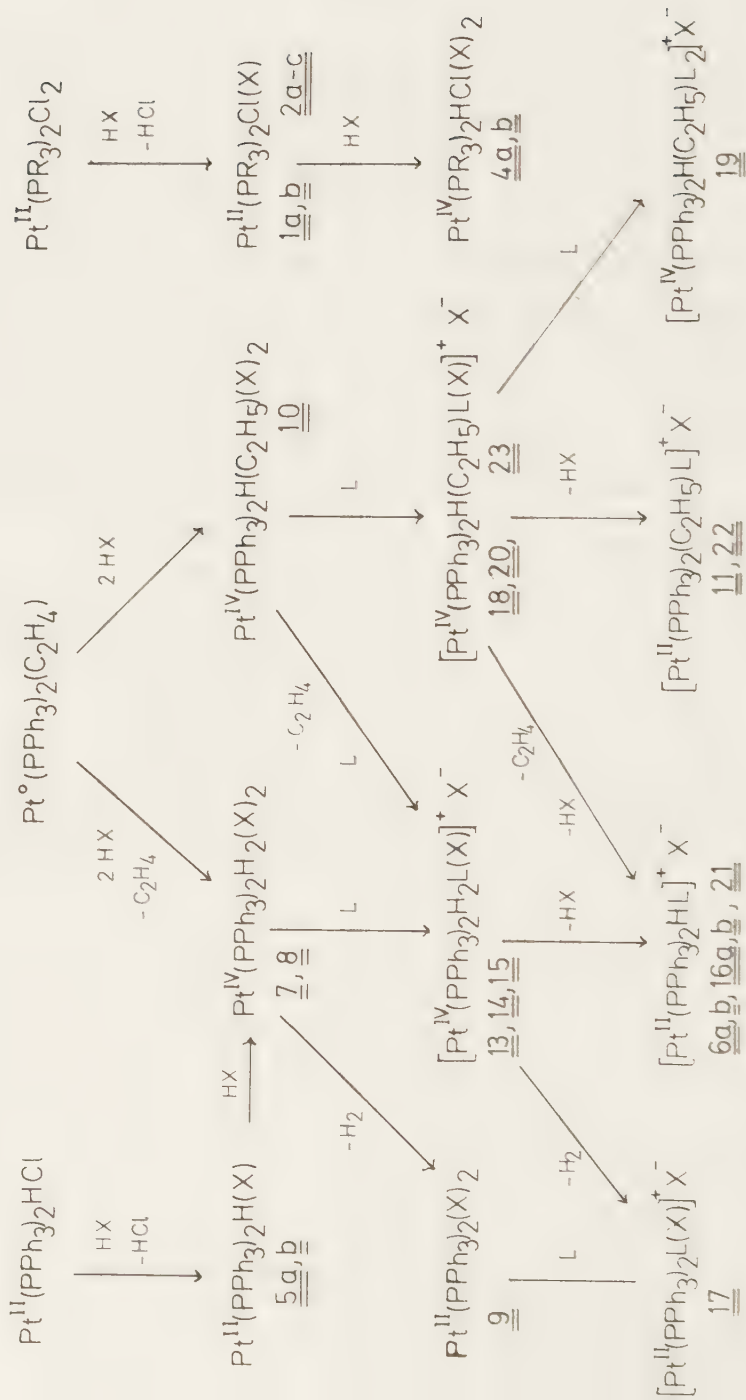
Durch Addition von pentanlöslichen, nichtflüchtigen, starken Säuren an Platin(0)- und Platin(II)-Verbindungen in dem inerten Lösungsmittel Pentan lassen sich Platin(IV)-Hydride quantitativ in Substanz fassen. Solche Verbindungen wurden bisher bis auf wenige Ausnahmen nur in Lösung und bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen (z.B. 41, 60, 69, 96), da sie - reversibel - Säure eliminieren. Ursache dieser Abspaltung dürfte der Energiegewinn sein, der durch die Säurebildung und durch die Solvation dieser Säure im Lösungsmittel zustande kommt. Die Wahl von Säuren mit nur sehr schwach gebundenen Protonen und dem unpolaren Solvens Pentan ermöglicht es, das Gleichgewicht oxidativer Additionsreaktionen zur Platin(IV)-Seite zu verschieben. Tetrafluorbor-säure und Trifluormethansulfonsäure reagieren so mit Platin-Phosphan-Komplexen zu Monohydriden, Dihydriden und Alkyl-Hydriden des Platin(IV).

Die Anionen Tetrafluorborat und Trifluormethansulfonat sind nur schwach an Platin(IV) koordiniert. Ihre Substitution durch neutrale Donormoleküle wie Acetonitril, Cyclooctadien, Pyridin oder Trimethylphosphan gelingt dann und nur dann, wenn diese gasförmig mit festem Platin(IV)-Hydrid zur Reaktion gebracht werden; auf diese Weise wird die baseninduzierte Reduktion des Metallkomplexes vermieden. Mit dieser Methode lassen sich erstmals Platin(IV)-Hydrido-Kationen sowie Platin(IV)-Alkyl-Hydrido-Kationen als Tetrafluorborat-Salze darstellen. Ein Platin(IV)-Alkyl-Hydrido-Dikation, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PMe}_3)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, (19), ist aus der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{F}_3\text{BF})_2$, (10), mit zwei Mol-Äquivalenten Trimethylphosphan zugänglich (s. Synopse).

Platin(IV)-Monohydride mit in cis-Position koordinierten Hydrid- und Chlorid-Liganden sind nicht faßbar; sie eliminieren in Pentan irreversibel HCl. Aus chloridhaltigen Platin(II)-Verbindungen entstehen durch Reaktion mit Tetrafluorborsäure-Etherat oder Trifluormethansulfonsäure deshalb Platin-(II)-Komplexe, in denen Chlorid durch Tetrafluorborat bzw. Trifluormethansulfonat substituiert ist. Diese Komplexe lassen sich heterogen in Wasser oder Pentan mit einer Vielzahl von Nukleophilen wie Cyanid, Thiocyanat, Ethylen, Quadratat oder Aminosäureanionen umsetzen; in Lösung oder Ether-Suspension dimerisieren sie hingegen sofort.

So läßt sich beispielsweise ein sehr labiles cis-

$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Kation darstellen, das in Lösung ein zweites Mol-Äquivalent Ethylen addiert. Aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{BF}_4)$ entsteht mit Ethylen durch Insertion und Substitution ein Ethyl-Ethylen-Kation als Tetrafluorboratsalz. Quadratat fungiert als Brücken-Ligand zwischen zwei $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ -Einheiten, während Aminosäure-Anionen mit $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ unter Chlorid-Abspaltung kationische Aminosäure-Chelat-Komplexe bilden.



Frau E. Eichin und Frau Dr. A. Sebald danke ich für die zum Teil schwierige Aufnahme von NMR-Spektren, Frau Dr. Sebald auch für wertvolle Diskussionen. Frau G. Hanatschek möchte ich für ihre Bemühungen bei der Anfertigung der IR-Spektren danken.

Desweiteren bin ich allen Angestellten unseres Instituts zu Dank verpflichtet, die mit spektroskopischen oder analytischen Messungen oder mit handwerklichen Fähigkeiten zur Lösung von Problemen beitrugen.

Allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit, insbesondere Frau E. Kinzel und den Herren Dr. H. Bauer, Dr. R. Grenz, Dr. U. Nagel und Dr. K. Raab für hilfreiche Diskussionen.

Für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums bedanke ich mich bei Frau G. Mayer, Frau L. Kraus und Frau M. Schulze.

Lebenslauf

Luitgard Olgemöller geb. Nüßlein
geboren am 24. September 1951 in Frankfurt/M.

Eltern:
Dr. Josef Nüßlein, Chemiker, und
Martha Nüßlein, geb. Driessen

verheiratet mit Dr. Bernhard Olgemöller,
zwei Kinder

Schulen: April 1958 - März 1962 Volksschule in
Frankfurt/M.
April 1962 - Juni 1970 humanistisches
Lessing-Gymnasium in Frankfurt/M.

Reifeprüfung am 1. Juli 1970

Ausbildung: März 1971 bis Juli 1976 Chemiestudium an
der Universität München

Diplomchemiker-
Vorprüfung Mai 1974

Diplomchemiker-
Hauptprüfung Juli 1976
März 1977 bis Februar 1978 Diplom-Arbeit
bei Prof. Dr. G. Hartmann am biochemi-
schen Institut der Universität München
seit April 1979 Dissertation bei
Prof. Dr. W. Beck am anorganisch-chemi-
schen Institut der Universität München
und halbtags beschäftigte wissenschaft-
liche Hilfskraft (DFG und Universität)

